

T0099
1977 DS

1977.6
(043) D.E

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN - PIERRE PERRIER

SUJET

**INFLUENCE DES MODELES LOCAUX DE MAGNETISME
SUR LA DISTRIBUTION INHOMOGENE DE MOMENT
DANS LES ALLIAGES DESORDONNES**

Soutenue le 8 Décembre 1977 devant la commission d'Examen

Président B. DREYFUS

Examineurs J. CAISSO
F. GAUTIER
R. MAYNARD
R. TOURNIER

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVCL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBRCISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BJAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACKI Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O. R. L.
	KOLCDIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
	NEGRE Robert	Mécanique (IUT I)
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD André	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM	ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère habilité à être directeur de thèse)
	SCHAERER René	Cancérologie
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFÉRENCES ASSOCIÉS

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

SOMMAIRE

Présentation	1
<u>Premier chapitre : Analyse en concentration des CuCo</u>	3
1. Les échantillons et les mesures	4
2. L'analyse en fonction de la concentration	4
3. Les résultats bruts	6
4. Le cas des alliages à 0,5 %	12
5. Dépouillement des résultats	14
6. Interprétation d'une analyse en concentration	19
7. Analyse de la partie non magnétique des alliages CuCo	21
8. Analyse de la partie en c^3	22
9. Discussion du modèle de Tournier	26
10. Extension aux alliages plus concentrés	30
Références	32
Publication annexe	33
<u>Second chapitre : Préprécipitation des CuCo</u>	43
1. Définition de l'outil magnétique de mesure	44
2. Etude de la préprécipitation à l'ambiante - Résultats expérimentaux	45
3. Dépouillement et analyse des résultats	48
4. Un modèle simple pour le début de la ségrégation	52
5. Dénombrement des configurations	53
6. Probabilité des réactions dans l'alliage totalement désordonné	54
7. Discussion des résultats	56
8. Perspectives	57
<u>Introduction aux chapitres 3, 4 et 5</u>	62
<u>Troisième chapitre : Calcul des lois de probabilité</u>	65
1. La loi de probabilité $P(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$	66
2. La loi de probabilité conjointe des premiers voisins	66
3. La loi de probabilité conjointe $P_n(p_0, p_1, \dots, p_\alpha, q_0, q_1, \dots, q_\beta)$	69
4. Cas d'un réseau cubique à faces centrées	70
5. Cas d'un réseau cubique centré	72
6. Extensions possibles de ce type de calcul	74

7. Cas d'un alliage non aléatoire - Paramètres d'ordre	74
8. Méthodes de calcul approché des probabilités des amas	76
9. Comparaison des deux méthodes dans un cas particulier présentant des interactions d'ordre > 2	79
10. Application de la méthode de superposition au calcul de $P(p_0, p_1)$ dans un réseau C.F.C.	82
11. Calcul des autres lois de probabilité dans un alliage non désordonné	86
Références	89
<u>Quatrième chapitre : Diffusion des neutrons</u>	91
1. Définitions en forme de rappel	92
2. Expression des différentes moyennes	94
3. Le modèle linéaire	96
4. Le modèle de Jaccarino-Walker	98
5. Diffusion des neutrons dans le cas d'ordre à courte distance	104
6. Information apportée par la diffusion des neutrons - Moments géants	107
7. Conclusions	109
Références	110
<u>Cinquième chapitre : L'alliage CuNi</u>	111
1. Introduction	112
2. Le modèle proposé	113
3. Le modèle modifié	120
4. Les critiques du modèle	122
5. La diffusion des neutrons dans CuNi	123
6. Les moments géants	128
7. Conclusions	131
Références	134
Publications annexes	137
<u>Conclusions générales</u>	143

- PRESENTATION -

Ce travail présente les résultats de mesures magnétiques sur deux alliages, le cuivre cobalt et le cuivre nickel, ainsi que leur interprétation dans des modèles locaux très semblables. Dans ces deux alliages, les effets d'environnement sont fondamentaux pour définir les propriétés d'un atome particulier, effets principalement dus à la couche de premiers voisins. Le rôle des entités presque magnétiques à basse température y est primordial et permet seul d'interpréter l'ensemble des résultats.

Dans un premier chapitre, j'essaie de montrer sur l'alliage CuCo ce que l'on peut déduire d'une analyse objective des données expérimentales en fonction de la concentration du fait que les développements ne s'étendent qu'au cube de celle-ci. Outre la confirmation du modèle déjà existant, apparaît la nécessité de comportements presque magnétiques à basse température. Pris en compte à des degrés divers dans les données expérimentales, ils rendent problématique leur signification absolue et laissent une certaine latitude dans le choix des modèles. Parmi ceux-ci, le modèle de Tournier, qui a l'avantage d'une grande simplicité, garde toute sa valeur.

Les caractéristiques du modèle de l'alliage CuCo permettent de dénombrer par des mesures magnétiques les atomes de cobalt isolés, les paires isolées et les amas plus importants. Ceci fournit un outil de choix pour l'étude des tous premiers stades de la pré-précipitation dans cet alliage métastable à température ambiante. Le chapitre 2 est consacré à la description des mesures de vieillissement à l'ambiante de 7 échantillons, ainsi qu'à l'analyse des résultats obtenus et à leur interprétation dans un modèle configurationnel simple.

L'alliage CuNi ne se prête pas comme CuCo, à une analyse déductive des données expérimentales en fonction de la concentration, les développements contenant beaucoup trop de termes pour pouvoir être ajustés de manière significative. Il est nécessaire de partir

d'un modèle a priori et de le confronter à l'expérience, en l'améliorant si besoin est. Cette démarche est décrite en détail dans le chapitre 5. On constate que, s'il est vain de vouloir obtenir un modèle quantitatif complet, le nombre de paramètres à ajuster étant trop important, on obtient avec un minimum de paramètres une compréhension qualitative convaincante du comportement de l'alliage dans toute la gamme de concentration.

J'ai été amené, pour expliquer l'existence d'inhomogénéités dans la répartition des moments dans CuNi et dans d'autres alliages du même type en l'absence de phénomènes de polarisation ou d'ordre à courte distance, à examiner en détail les configurations de voisines sur le réseau. Les calculs de probabilité qui en résultent permettent d'évaluer en toute généralité les corrélations de voisinage entre sites dans un alliage désordonné. Pour des raisons de clarté, ils sont exposés à part dans le chapitre 3. Figure également dans ce chapitre une discussion des méthodes d'approximation des calculs en présence d'ordre à courte distance, et de leur domaine de validité.

Le chapitre 4 enfin est consacré à l'utilisation des probabilités définies précédemment aux calculs de section efficace de diffusion diffuse des neutrons. Initialement conçu pour interpréter les résultats de mesures de neutrons sur l'alliage CuNi, il est élargi pour pouvoir s'adapter à tout modèle d'apparition locale du moment, en particulier aux modèles non linéaires dont la nécessité est reconnue pour les alliages concentrés dans la zone critique de concentration.

C H A P I T R E I

ANALYSE EN CONCENTRATION DES CoCu

1. LES ECHANTILLONS ET LES MESURES

On dispose de deux séries d'échantillons : quatre échantillons préparés à partir de poudre de cobalt, de concentrations 0,2059 %, 0,3068 %, 0,3901 % et 0,5126 %, et six échantillons préparés à partir de cobalt en fils, de concentrations 0,1117 %, 0,2059 %, 0,3061 %, 0,4139 %, 0,4977 % et 0,5066 %. Il s'agit bien sûr de concentrations analysées sur un quartier de l'échantillon, avec une précision de l'ordre du %. On trouvera des précisions sur la préparation de ces échantillons dans la thèse de B. Tissier¹.

Une partie du travail de B. Tissier a consisté à rechercher le meilleur traitement thermique possible pour éliminer au mieux la forte tendance à la ségrégation qui se manifeste dans l'alliage CuCo. Il a montré qu'un recuit de 3 h à 650°C à la suite d'un vieillissement de quelques jours à l'ambiante donnait de meilleures solutions solides qu'un recuit plus prolongé à 650°C, ou que des recuits à des températures plus élevées. C'est ce traitement qui a été systématiquement appliqué à tous les échantillons.

Chaque échantillon a été mesuré en aimantation entre 0 et 80 kOe à 4,2 K et 1,4 K et en susceptibilité entre 4,2 et 1,4 uniquement. Ces mesures peuvent sembler insuffisantes à une analyse complète des propriétés magnétiques de l'alliage. En fait, il s'agissait moins de recommencer à zéro une étude menée à bien par R. Tournier² et continuée par B. Tissier¹ que de se donner une référence bien définie pour servir de base à une étude de pré-précipitation. Néanmoins, le nombre d'échantillons étudiés a permis de minimiser la "personnalité" de chaque échantillon par une analyse statistique et d'affiner sur quelques points les analyses précédentes.

2. L'ANALYSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

La manière la plus séduisante de faire cette analyse est de considérer que les mesures de l'aimantation M en fonction du champ H , de la température T et de la concentration c s'écrit sous la forme :

$$M(H, T, c) = M_0(H, T) + M_1(H, T)c + M_2(H, T)c^2 + M_3(H, T)c^3,$$

et de rechercher, pour chaque valeur de H et de T, par une analyse en moindres carrés, les valeurs des coefficients M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , pour étudier séparément le comportement en fonction de H et de T de ces différents termes. Si cette méthode a pu porter ses fruits pour un alliage comme CuFe, où on pouvait se limiter à un développement en c^2 c^3 , il n'en est pas de même ici car on sait que les effets magnétiques sont en c^3 au moment où ils apparaissent. La précision des valeurs expérimentales de M et de c ne permet pas une analyse déterminant précisément les termes M_2 et M_3 . En effet, les courbes $M(c)$ sont en première analyse proportionnelles à c, et les termes en c^2 et c^3 n'apparaissent que comme de petits écarts à la linéarité, comparables à l'incertitude sur la détermination de M_0 et M. C'est pourquoi, après plusieurs essais infructueux, cette méthode a été abandonnée.

La méthode utilisée consiste à ne retenir de chaque courbe d'aimantation que certaines grandeurs caractéristiques facilement exploitables et interprétables, comme on l'a décrit dans la publication jointe en fin de chapitre. Ce sont :

- La pente (ou susceptibilité) finale χ_F à la courbe d'aimantation prise en champ fort. Compte tenu de l'existence d'une courbure résiduelle sur les courbes, elle a été prise conventionnellement comme la pente de la droite décrivant le mieux $M(H)$ entre deux valeurs du champ au sens des moindres carrés. Ces valeurs sont :

50 kOe < H < 70 kOe pour la courbe à 4,2 K,

60 kOe < H < 80 kOe pour la courbe à 1,4 K.

- L'aimantation à saturation σ_s définie par l'intersection de la droite précédente avec l'axe des M.

- La donnée de la pente (ou susceptibilité) initiale χ_I en fonction de la température est analysée en une partie magnétique

suivant une loi de Curie $\frac{\mathcal{C}}{T}$ et une partie non magnétique de Pauli χ_0 . L'analyse en moindres carrés linéaires de la courbe $\chi_i T(T)$ permet de déterminer χ_0 et \mathcal{C} .

Chaque échantillon est donc ainsi décrit par six grandeurs : $\chi_F(4,2 \text{ K})$, $\chi_F(1,4 \text{ K})$, $\sigma_s(4,2 \text{ K})$, $\sigma_s(1,4 \text{ K})$, χ_0 et \mathcal{C} . Pour l'analyse finale, on n'a pas retenu les données à 4,2 K qui n'apportaient pratiquement rien de plus, sinon que $\sigma_s(4,2) < \sigma_s(1,2)$ et $\chi_F(4,2) > \chi_F(1,2)$. Les quatre autres grandeurs ont été analysées en fonction de la concentration.

3. LES RESULTATS BRUTS

Susceptibilité de la matrice de cuivre. Pour les alliages étudiés, la contribution de la matrice est du même ordre de grandeur que celle du cobalt dissous. Il est donc très important de la choisir correctement pour que la quantité $\chi - \chi_{\text{Cu}}$ ne présente pas de terme résiduel en c, ce qui ferait diverger les quantités $\frac{\chi - \chi_{\text{Cu}}}{c}$ pour $c = 0$. On a donc mesuré deux échantillons de cuivre pur fabriqués en même temps et dans les mêmes conditions que chacune des deux séries d'alliages. Les deux mesures donnent très sensiblement les mêmes résultats pour les deux matrices, à savoir :

$$\chi_{\text{Cu}}(4,2) = -7,871 \cdot 10^{-8} \text{ uem/g} \quad \chi_{\text{Cu}}(1,4) = -7,608 \cdot 10^{-8} \text{ uem/g.}$$

La différence de susceptibilité entre les deux températures est due au magnétisme nucléaire du cuivre. En utilisant ces deux valeurs pour mettre la susceptibilité sous la forme $\chi_{\text{Cu}} = \chi_{0\text{Cu}} + \frac{\mathcal{C}_{\text{Cu}}}{T}$, on trouve :

$$\chi_0 = -8,002 \cdot 10^{-8} \text{ uem/g} \quad \text{et} \quad \mathcal{C} = 5,52 \cdot 10^{-9} \text{ uem/gK.}$$

La constante de Curie nucléaire est en bon accord avec la valeur mesurée par Tissier pour $T < 1 \text{ K}$. La valeur de $\chi_{0\text{Cu}}$ est inférieure de 10 % en valeur absolue à la valeur habituellement adoptée⁴. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce désaccord : présence dans le cuivre fondu d'impuretés de fer (8 ppm justifie cette valeur) et

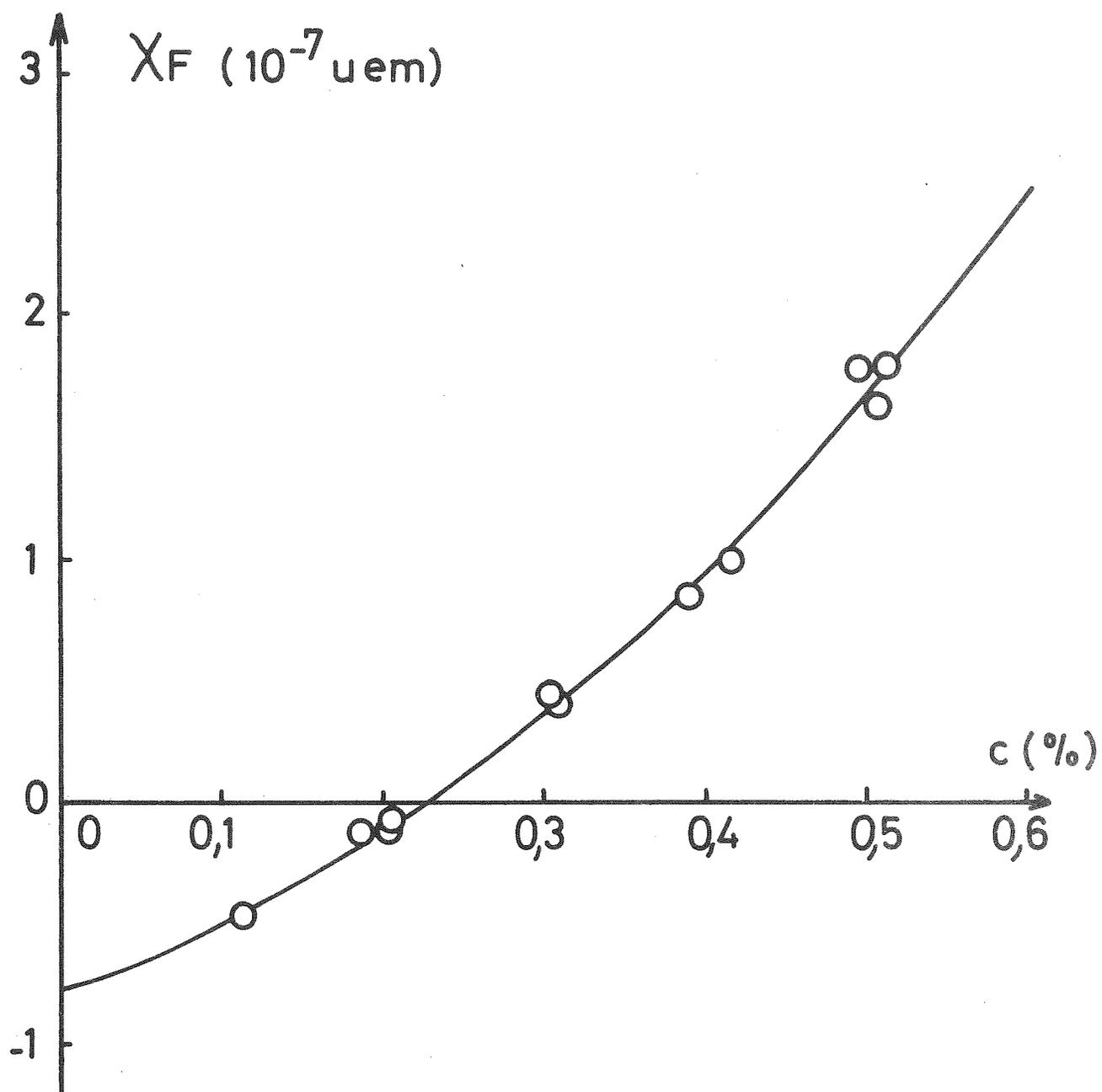
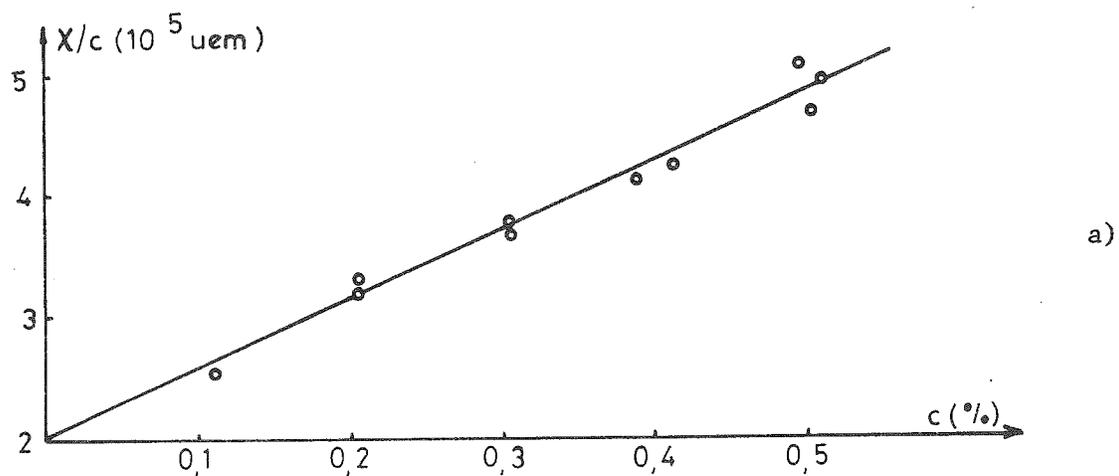
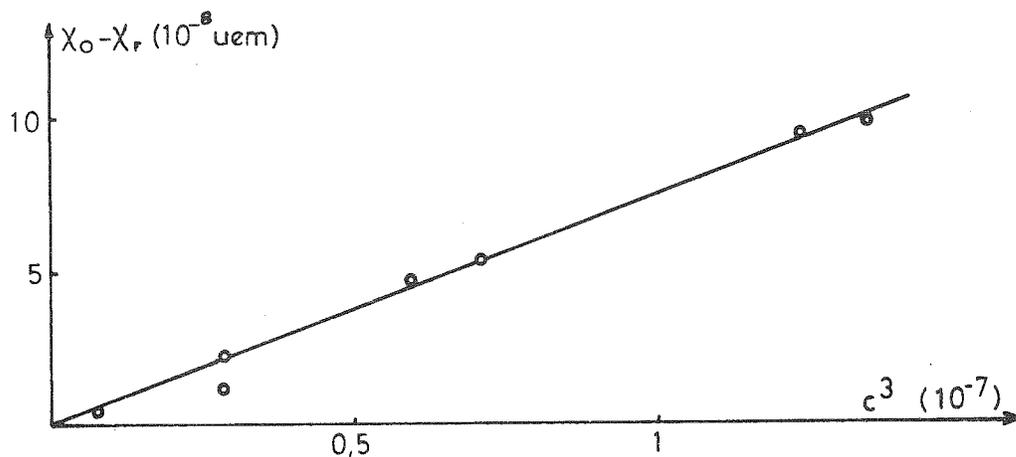


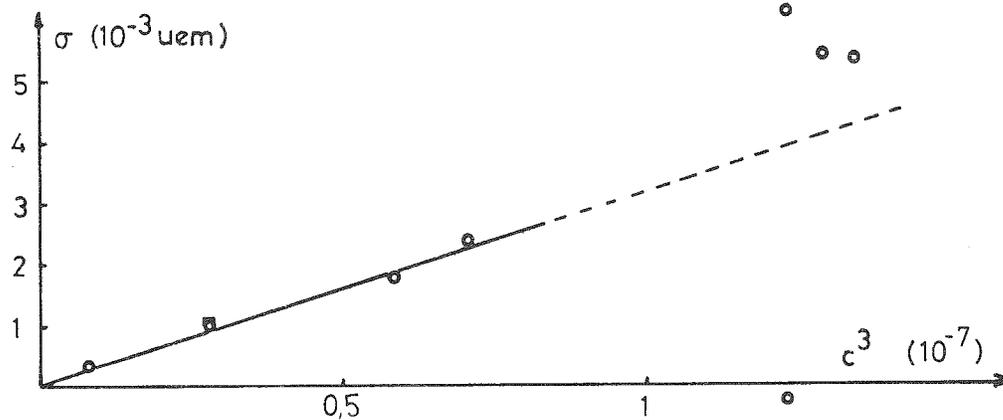
Figure 1 : Analyse de la susceptibilité finale brute en fonction de la concentration. La courbe correspond au meilleur ajustage parabolique.



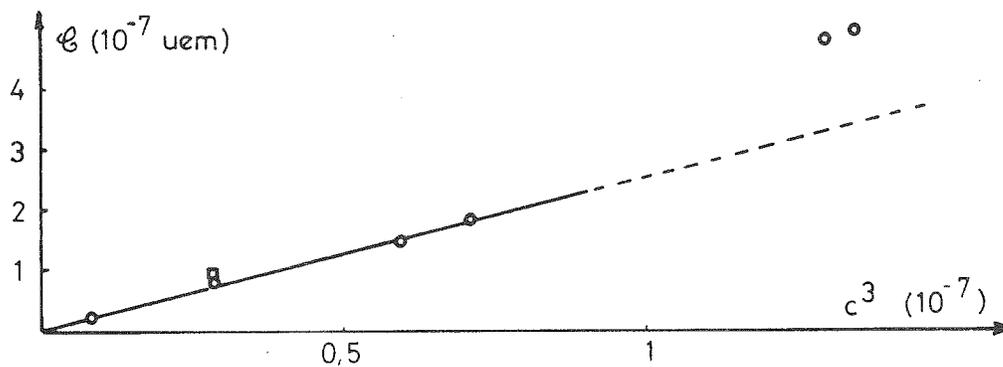
a)



b)



c)



d)

Figure 2 : Résultats globaux de l'analyse en concentration.

étalonnage imparfait de l'appareil de mesure d'aimantation, qui pourrait donner des valeurs de 2 à 3 % trop faibles.

L'incertitude relative sur la détermination de χ_0 est de l'ordre de 1 %, et celle de \mathcal{E} de l'ordre de 5 %, les températures n'ayant pas été déterminées de manière très précise.

La susceptibilité finale χ_F a été analysée de deux façons : d'une part en $A + Bc + Dc^2$ par moindres carrés paraboliques et d'autre part par analyse en moindres carrés linéaires de la courbe

$$\frac{\chi_F - \chi_{Cu}}{c} = \chi_1 + \chi_2 c ,$$

en retranchant à la susceptibilité finale la susceptibilité χ_{Cu} (1,4) mesurée sur l'échantillon de cuivre pur. Les résultats sont en bon accord et donnent respectivement :

$$\begin{array}{lll} A = -7,733.10^{-8} & B = 2,170.10^{-5} & D = 5,401.10^{-3} \text{ pour la 1ère méthode} \\ \chi_{Cu} = -7,608.10^{-8} & \chi_1 = 2,031.10^{-5} & \chi_2 = 5,659.10^{-3} \text{ pour la seconde.} \end{array}$$

On a reporté sur la figure 1 et sur la figure 2a les courbes ajustées et les points expérimentaux. L'accord est bon et montre qu'un terme en c^3 , s'il existe, est de toute manière trop petit pour être détectable dans la gamme de concentration étudiée.

L'aimantation à saturation σ_s présente une dispersion plus importante pour des raisons déjà signalées par Tournier et par Tissier, car c'est la partie la plus sensible à la ségrégation. On le verra d'ailleurs par la suite (chapitre II). Il est par suite impossible d'en faire une analyse polynomiale significative, d'autant plus qu'on a de bonnes raisons de penser que les alliages à 0,5 % ne sont pas dans un état de désordre comparable aux autres (voir § 4). Si on exclut ces alliages, on trouve la variation en c^3 de l'aimantation à saturation (fig. 2c) qui est bien décrite par la loi :

$$\sigma_s = 3,264 \cdot 10^4 c^3 .$$

Les grandeurs tirées des mesures de susceptibilité présentent une plus grande imprécision pour plusieurs raisons : tout d'abord, la mesure est une mesure d'aimantation en champ faible (~ 1 kOe) où le signal détecté est de l'ordre de 10 fois la sensibilité de l'appareil environ et moins dans certains cas. Or, on mesure la variation de ce signal avec la température et, sur les échantillons les plus dilués, cela relève plus de l'exploit technique que de la métrologie. Les courbes $\chi T(T)$ qui en résultent présentent une dispersion importante et deux alliages de concentration faible n'ont pu être mesurés. D'autre part, pour des raisons historiques, les deux premiers échantillons ont été mesurés "au vol", uniquement pour meubler les temps morts, car il n'était pas prévu au départ d'exploiter les susceptibilités. Enfin, raison plus fondamentale, les courbes $\chi T(T)$, qu'on analyse comme des droites, présentent en fait une courbure systématique vers le bas, sur laquelle on reviendra. Pour garder toute objectivité à la détermination de χ_o et de \mathcal{C} , on a systématiquement analysé en moindres carrés linéaires tous les points expérimentaux compris entre 1,4 et 4,2 K.

La précision sur χ_o rend impossible une analyse polynomiale semblable à celle de χ_F . Sur la figure 3, on a reporté la quantité :

$$\frac{\chi_o - \chi_{oCu}}{c} \text{ en fonction de } c .$$

On constate clairement un écart à la linéarité pour les fortes concentrations. D'autre part, χ_o est systématiquement supérieur à χ_F , et on peut constater, sur la figure 2b, que la différence $\chi_o - \chi_F$ suit fort convenablement une loi en c^3 .

La constante de Curie \mathcal{C} décrit un comportement magnétique, donc très sensible comme σ_s à la ségrégation. On doit donc éliminer aussi les concentrations à 0,5 % et alors on met en évidence une pro-

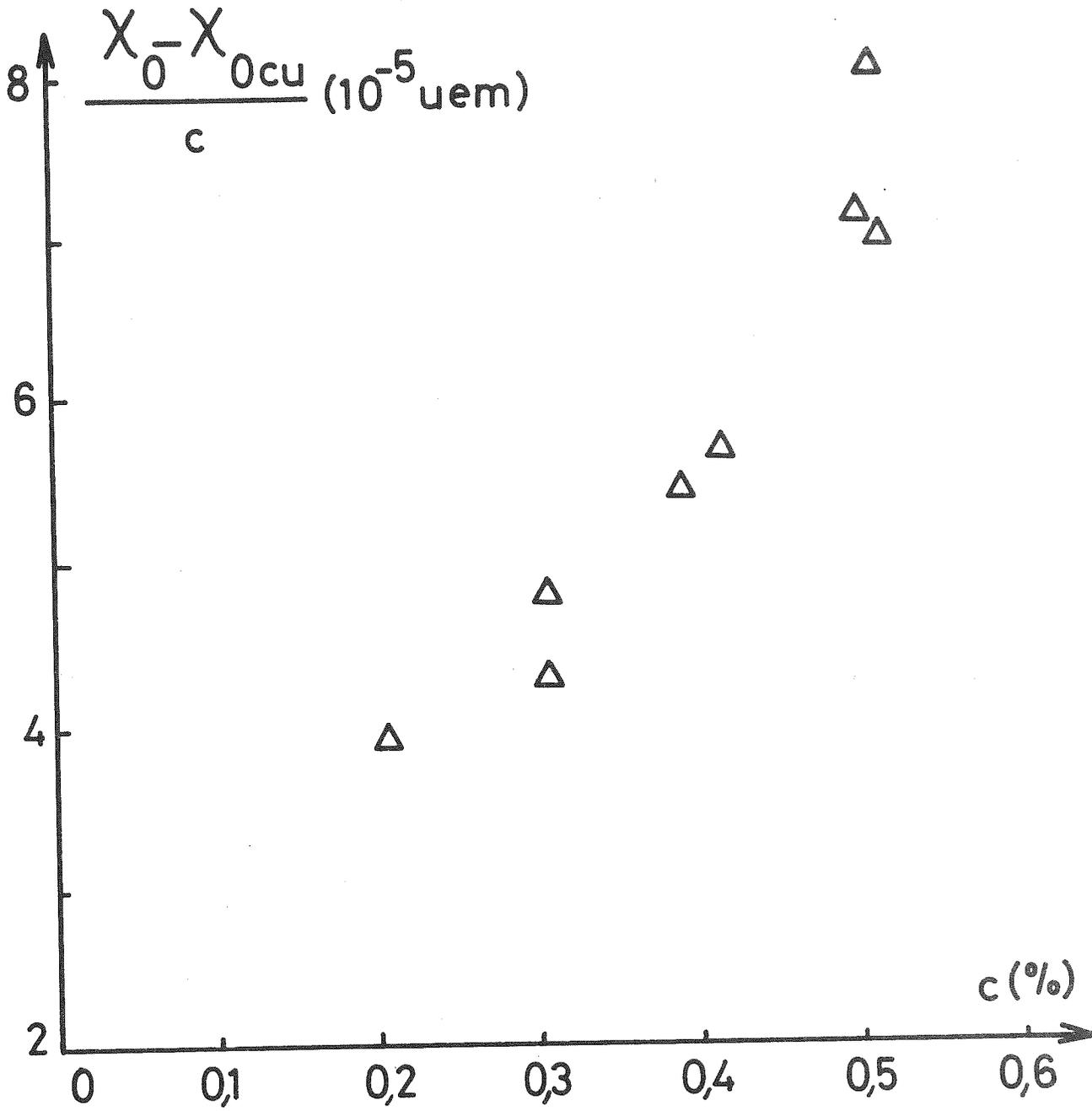


Figure 3 : La susceptibilité χ des atomes de nickel n'est pas proportionnelle à la concentration.

proportionnalité à c^3 décrite par la loi (fig. 2d)

$$\mathcal{E} = 2,667 c^3.$$

4. LE CAS DES ALLIAGES A 0,5 %

Les trois alliages à 0,5 % ont eu des fortunes diverses : l'un d'eux (0,5126) a été complètement précipité à 500°C, le second (0,4977) a subi un grand nombre de recuits courts à des températures diverses et le troisième n'a pratiquement pas souffert (0,5066).

Ensuite, ils ont été soumis aux mêmes traitements :

A) Un recuit d'homogénéisation de 24 h à 950°C suivi de 24 h à 650°C et d'une trempe à l'eau.

B) Un vieillissement d'environ 20 jours à l'ambiante, suivi d'un recuit de 3 h à 650°C et d'une trempe à l'eau.

C) Un nouveau recuit de 24 h à 650°C suivi d'une trempe à l'eau.

Ils ont été mesurés en aimantation après chacun des trois traitements A, B et C, et les résultats sont représentés sur la figure 4. On a également représenté pour l'alliage de concentration 0,39 % les résultats après les traitements A et B, tirés de mesures de Tissier. Si l'alliage à 0,5126 % se comporte apparemment comme le précédent, il n'en est pas de même pour les deux autres qui présentent une aimantation rémanente tout en ayant une aimantation totale plus faible en champ fort qu'après le traitement A. Cette anomalie cesse si on prolonge de 24 h le recuit à 650°C. D'autres recuits plus prolongés à la même température ne modifient plus les courbes d'aimantation. On doit donc en conclure que le recuit à 650°C de 3 h est insuffisant à éliminer l'effet du vieillissement à l'ambiante pour les alliages à 0,5 %.

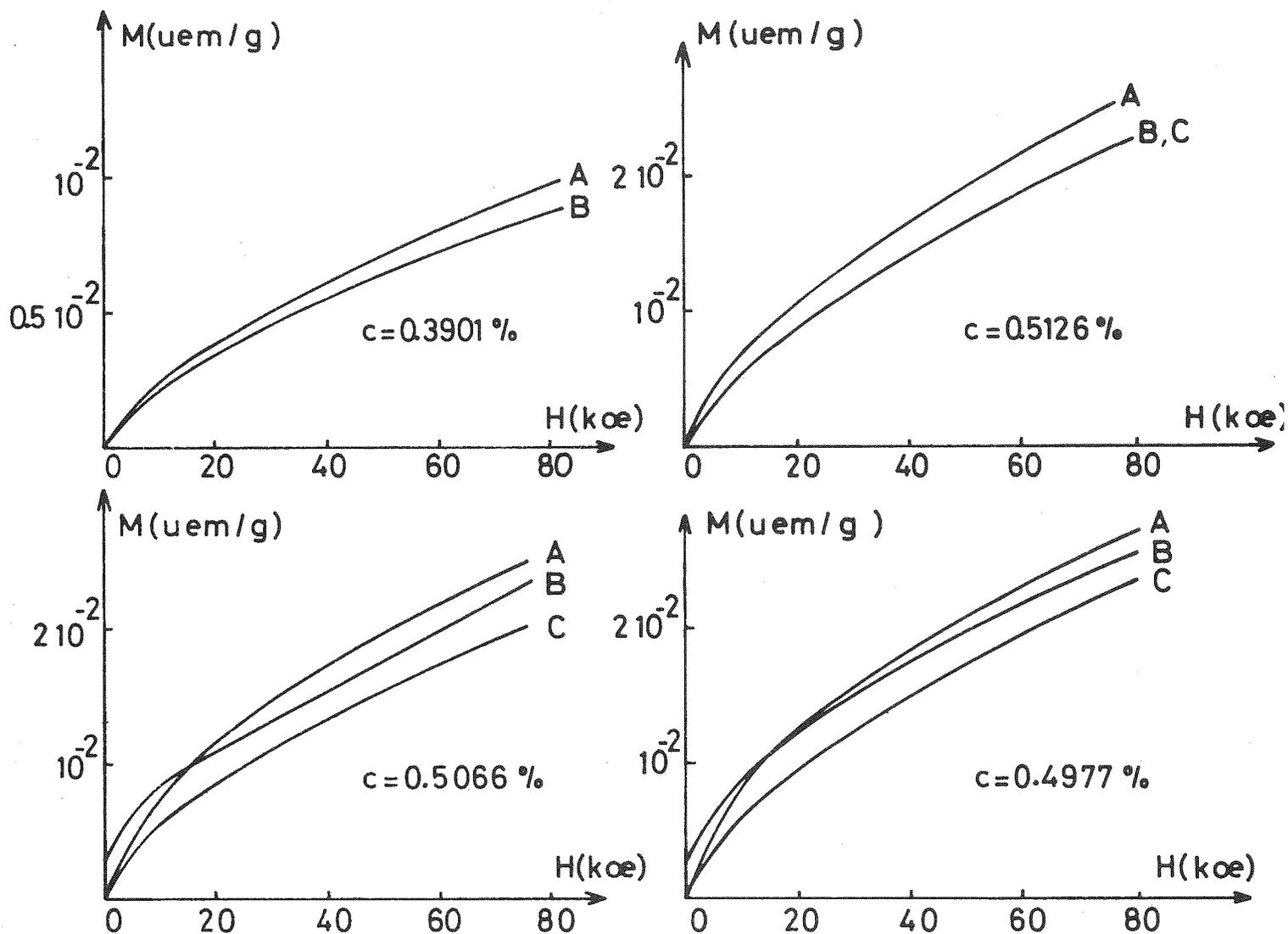


Figure 4 : Courbes d'aimantation des trois échantillons de concentration 0,5 % au cours des traitements thermiques A, B et C successivement subis. Les courbes d'aimantation de l'alliage à 0,4 % sont données comme témoins du comportement des autres alliages.

Si on analyse plus finement les pentes finales des trois alliages, on constate également une légère différence entre le traitement B et le traitement C, même pour le 0,5126 % pour lequel les courbes sont très proches : la susceptibilité finale est plus forte après un recuit de 24 h qu'après un recuit de 3 h. Ce phénomène semble aussi avoir été décelé sur un alliage moins concentré (0,3061 %). Il semble donc qu'en 3 h à 650°C, l'équilibre thermodynamique du matériau ne soit pas atteint. Compte tenu de la température de solubilité des alliages à 0,5 % (environ 550°C), il est concevable que la cinétique de redissolution des précipités formés à l'ambiante ne soit pas suffisante pour désordonner l'alliage en 3 h.

De plus, on ne doit pas éliminer la possibilité d'un début de précipitation au cours de la trempe. Pour les alliages à 0,5 %, celle-ci peut se produire à partir de 550°C, température à laquelle la diffusivité est forte, alors que pour les alliages plus dilués, celle-ci se produit à des températures plus basses, avec une diffusivité beaucoup plus faible.

Toutes ces considérations incitent à penser que l'état obtenu par le traitement B n'est pas totalement désordonné, et de plus, que les alliages à 0,5 %, obtenus en fait par le traitement C, ne sont pas comparables aux autres. On verra plus loin que σ_s et \mathcal{C} sont très sensibles à la précipitation, alors que χ_F et χ_o le sont beaucoup moins. C'est pour cette raison qu'on a conservé ces derniers dans l'analyse en concentration et qu'on a éliminé σ_s et \mathcal{C} pour les alliages à 0,5 %.

5. DEPOUILLEMENT DES RESULTATS

Dans un premier temps, on analyse l'aimantation de l'alliage dans le schéma suivant : c'est la superposition de trois contributions :

- celle diamagnétique, des atomes de la matrice de cuivre,
 - celles, paramagnétiques, des atomes de cobalt dissous,
- qu'on peut décomposer en deux parties :

- Une partie dite non magnétique, qui s'écrit :

$$M_{nm}(H,T) = \chi_{nm} H,$$

χ_{nm} étant une susceptibilité du type Pauli, indépendante de H et de T dans le domaine de mesure considéré.

- Une partie dite magnétique, qui s'écrit sous la forme d'une loi de Brillouin :

$$M_m(H,T) = \mathcal{B}(H,T).$$

Cette contribution donne une courbe d'aimantation qui se sature en champ fort pour une valeur σ_m , indépendante de T, et dont la pente initiale suit une loi de Curie :

$$\chi_m = \frac{\mathcal{C}}{T}.$$

Dans ces hypothèses, la courbe d'aimantation globale a les caractéristiques suivantes :

- Une pente (ou susceptibilité) initiale $\chi_i(T,c)$ qui s'écrit :

$$\chi_i = \chi_{Cu} + \chi_{nm} + \frac{\mathcal{C}}{T} = \chi_o + \frac{\mathcal{C}}{T}.$$

- Une pente (ou susceptibilité) finale $\chi_F(c)$ qui s'écrit :

$$\chi_F = \chi_{Cu} + \chi_{nm}.$$

Une aimantation à saturation $\sigma_s(c)$ obtenue par extrapolation à $H = 0$ de la tangente à la courbe d'aimantation en champ fort, qui s'écrit :

$$\sigma_s = \sigma_m .$$

Lorsqu'on développe cette analyse en pratique, on se heurte à plusieurs difficultés :

1°) Il est difficile de choisir une valeur de χ_F et σ_s en prenant la tangente à la courbe d'aimantation en champ fort qui présente toujours une courbure résiduelle. Pour obtenir des valeurs comparables, on choisit arbitrairement de prendre la tangente dans 70 kOe pour toutes les courbes, mais le problème demeure.

2°) La susceptibilité constante χ_0 tirée de l'analyse des susceptibilités initiales est systématiquement supérieure à celle (χ_F) tirée des pentes finales, alors que le schéma de l'analyse suppose ces deux susceptibilités égales.

3°) L'analyse des susceptibilités initiales en fonction de la température doit montrer d'après le schéma proposé une variation linéaire de $\chi_i T$ avec la température. En fait, les courbes $\chi_i T(T)$ présentent une courbure systématique vers le bas dont on ne peut rendre compte quantitativement par les incertitudes de la méthode de mesure (fig. 5).

On est donc amené à raffiner l'analyse en considérant l'existence d'un comportement intermédiaire qu'on appelle presque magnétique et qui présente les caractéristiques suivantes :

La susceptibilité initiale χ_{pm} constante à basse température, tend vers une loi de Curie à haute température. Aux températures intermédiaires, elle varie moins vite avec T que la partie magnétique χ_m . On peut voir que cette variation moins rapide suffit à expliquer la courbure vers le bas de la courbe expérimentale $\chi_i T(T)$, et ceci quel que soit le modèle phénoménologique décrivant un passage continu d'un comportement non magnétique à un comportement magnétique. Le plus couramment utilisé est de poser :

$XT (10^{-7} \mu\text{em K/g})$

$C = 0,4139 \%$

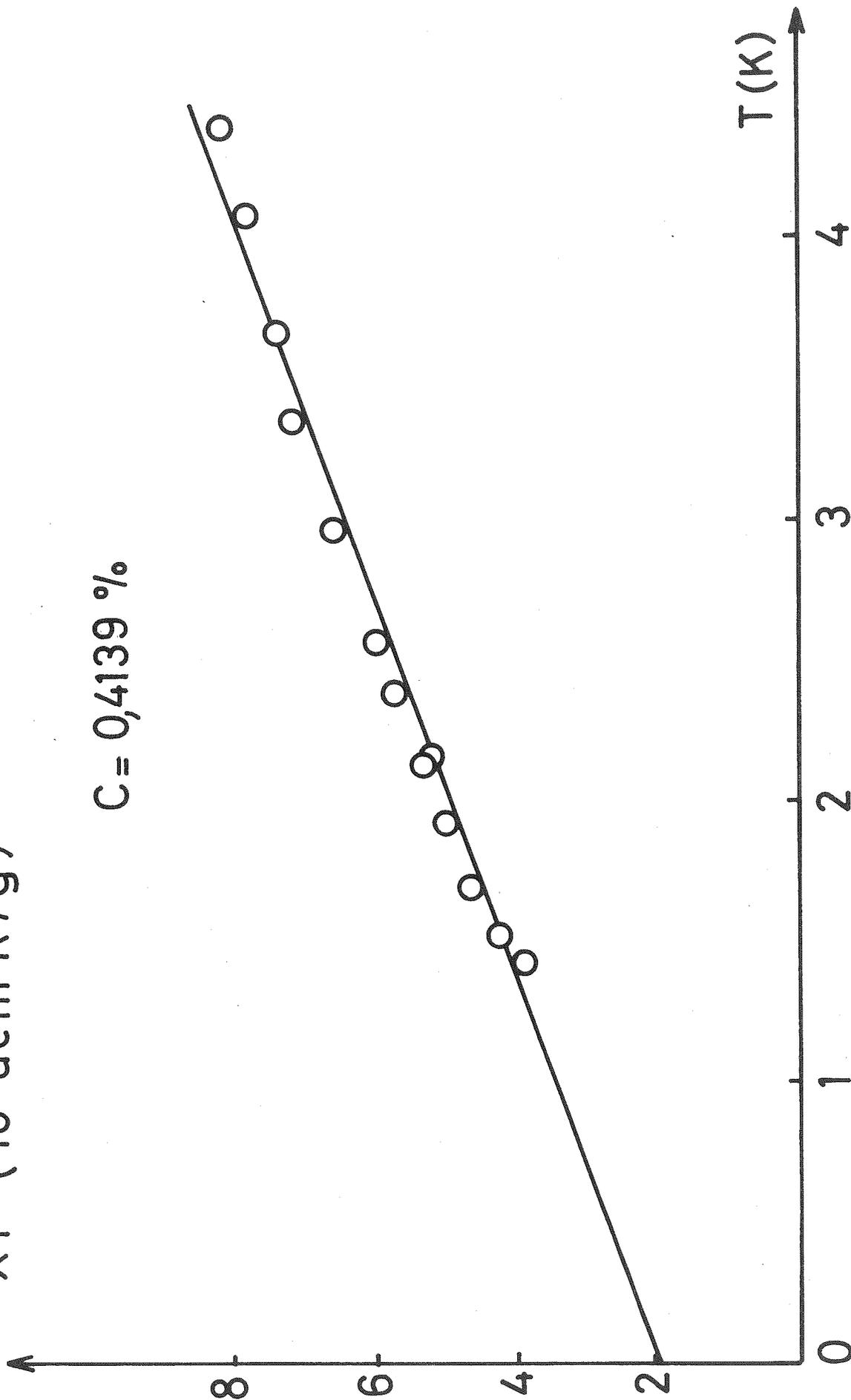


Figure 5

$$\chi_{pm} = \frac{\mathcal{E}_{pm}}{T + T_K}$$

où T_K est une température caractéristique séparant les deux types de comportement. On voit bien alors que :

$$\begin{aligned}\chi_i(T) &= (\chi_{Cu} + \chi_{nm})T + \mathcal{E}_m + \frac{\mathcal{E}_{pm}}{T + T_K} \\ &= (\chi_{Cu} + \chi_{nm})T + \mathcal{E}_m + \mathcal{E}_{pm} - \frac{\mathcal{E}_{pm} T_K}{T + T_K}\end{aligned}$$

qui présente bien une concavité vers le bas.

La courbe d'aimantation présente une courbure, généralement insuffisante pour arriver à une saturation dans la gamme de champ et de température considérée.

On peut alors vérifier que l'introduction d'une contribution presque magnétique dans l'alliage CuCo lève les difficultés soulevées plus haut. En effet, elle explique la courbure résiduelle de la courbe d'aimantation en champ fort et celle de la courbe $\chi_i T(T)$ des susceptibilités. D'autre part, on a précisé plus haut pourquoi il n'est pas possible d'analyser cette dernière courbe autrement que par une droite. Ceci implique que la partie presque magnétique contribue pour une part au χ_o expérimentalement déterminé, et pour une part aussi au \mathcal{E} expérimentalement déterminé. Sa contribution à la pente finale est plus faible, de sorte que la différence $\chi_o - \chi_F$ est liée à la grandeur du terme presque magnétique. Enfin, l'aimantation σ_s mesurée contient, en plus de σ_m , une partie due à la courbure de la courbe d'aimantation du terme presque magnétique.

On voit que cette contribution intermédiaire, nécessaire pour expliquer les résultats expérimentaux, rend moins facile l'interprétation de ceux-ci, du fait que toutes les données expérimentales contiennent une part de contribution presque magnétique. On peut

cependant en tirer les conclusions suivantes :

$\chi_o - \chi_F \sim c^3 \rightarrow$ la partie presque magnétique varie en c^3
 σ_s et $\sim c^3 \rightarrow$ la partie magnétique varie en c^3
 $\chi_F \sim \chi_1 c + \chi_2 c^2 \rightarrow$ la partie non magnétique varie en $c + c^2$, ce qui signifie que la contribution de la partie presque magnétique à la pente finale est négligeable, vraisemblablement parce qu'elle est presque saturée dans 70 kOe.

Une remarque s'impose pour terminer ce paragraphe : la distinction faite entre les trois types de contribution est tout-à-fait formelle et on doit supposer qu'il existe dans l'alliage une grande variété de contributions avec des T_K largement distribués. Une contribution de T_K donné sera classée comme magnétique, presque magnétique ou non magnétique suivant que la température T de mesure sera $T \gg T_K$, $T \approx T_K$, $T \ll T_K$.

6. INTERPRETATION D'UNE ANALYSE EN CONCENTRATION

Si on considère une propriété des impuretés, une fois la matrice soustraite, on peut la décrire ainsi :

- y est la propriétés d'une seule impureté isolée dans la matrice. Dans ce cas, on a simplement $Y = y$.

- Si on introduit dans la matrice deux impuretés sur les sites i et j , on peut décrire la propriété par $Y = 2y + \Delta y_{ij}$, Δy_{ij} traduisant la modification à la simple additivité des contributions des impuretés isolées due à l'effet d'environnement, qu'on appelle effet de paire. Au-delà d'une certaine distance entre les sites i et j , on peut considérer que $\Delta y_{ij} = 0$, et les impuretés sont pratiquement isolées, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme telles.

- Si l'on introduit dans la matrice trois impuretés sur

les sites i, j et k , on peut écrire la propriété sous la forme suivante :

$$Y = 3y + \Delta y_{ij} + \Delta y_{jk} + \Delta y_{ki} + \Delta y_{ijk}$$

où Δy_{ijk} traduit la contribution à trois impuretés qui n'est pas réductible à des effets de paires. On peut considérer qu'elle ne se manifeste que si l'un au moins des effets de paire n'est pas nul.

- D'une manière générale, sur un alliage contenant Nc impuretés, on peut écrire la propriété sous la forme d'un développement :

$$Y = Ncy + \sum_{(ij)}^* \Delta y_{ij} + \sum_{(ijk)}^* \Delta y_{ijk} + \sum_{(ijkl)}^* \Delta y_{ijkl} + \dots$$

les parenthèses signifiant que les groupes de sites ne sont pris qu'une fois dans les sommes et l'astérisque que les sommes sont restreintes aux sites porteurs d'impuretés.

- Si on somme maintenant sur tous les sites de l'alliage et qu'on suppose celui-ci parfaitement désordonné, on fait apparaître des termes en c, c^2, c^3 , etc.

$$Y = Ncy + c^2 \sum_{(ij)} \Delta y_{ij} + c^3 \sum_{(ijk)} \Delta y_{ijk} + c^4 \sum_{(ijkl)} \Delta y_{ijkl} + \dots$$

Lorsqu'une analyse en concentration est possible, cela signifie que ce développement converge, c'est-à-dire qu'on peut négliger les effets à n impuretés si l'expérience n'a pu mettre en évidence de terme en c^n .

On voit sur l'expression précédente que le terme en c représente rigoureusement la propriété de l'alliage si toutes les impuretés se comportaient en impuretés isolées, le terme en c^2 est la somme de tous les effets de paire, le terme en c^3 la somme des effets

à trois impuretés, etc.

7. ANALYSE DE LA PARTIE NON MAGNETIQUE DES ALLIAGES CuCo

La susceptibilité de la partie non magnétique s'écrit, on l'a vu, sous la forme :

$$\chi_F = \chi_1 c + \chi_2 c^2.$$

Le terme χ_1 est exactement la susceptibilité des impuretés isolées. Le terme χ_2 représente la somme des effets de paire. Si l'on appelle $\Delta\chi(r)$ l'effet d'une paire de r^e voisins sur la susceptibilité et Z_r le nombre de r^e voisins d'un atome, χ_2 peut se mettre sous la forme :

$$\chi_2 = \frac{N}{2} \sum_r Z_r \Delta\chi(r).$$

B. Tissier dans sa thèse a montré, à partir d'une analyse soignée de mesures de susceptibilité à haute température, que seules les paires de premiers voisins interviennent de manière efficace sur le terme en c^2 , ce qui permet de mettre χ_2 sous la forme particulièrement simple suivante :

$$\chi_2 = 6 N \Delta\chi(1).$$

Ainsi, chaque paire d'atomes contribue par $\Delta\chi(1)$ au terme en c^2 de la susceptibilité non magnétique, terme qui s'ajoute aux contributions individuelles extrémités de la paire. Compte tenu de la valeur numérique du rapport :

$$\frac{\Delta\chi(1)}{\chi_1} = \frac{\chi_2}{6\chi_1} \approx 50.$$

On voit que $\Delta\chi(1)$ est prédominant, ce qui permet d'assimiler à une bonne approximation l'effet de paire à la contribution totale d'une

paire à la susceptibilité non magnétique de l'alliage.

Signalons de plus que les paires ont, au-dessus de leur température caractéristique évaluée à 68 K par B. Tissier, un comportement superparamagnétique correspondant à la présence sur chaque atome constituant la paire du moment à saturation du cobalt. Ceci signifie que les deux atomes constituant la paire sont magnétiquement couplés avec une énergie supérieure à 68 K.

8. ANALYSE DE LA PARTIE EN c^3

L'aimantation σ_s et la constante de Curie \mathcal{C} expérimentalement déterminées en c^3 , donc sont essentiellement dues à des effets à trois impuretés, ce qui permet de les noter sous la forme :

$$\sigma_s = \sum_{(ijk)} \Delta\sigma_{ijk} c^3 \quad \mathcal{C} = \sum_{(ijk)} \Delta\mathcal{C}_{ijk} c^3.$$

Contrairement au cas des effets de paire, qui dépendent de la seule distance r entre les sites i et j , les effets de triplet dépendent des trois distances r_{ij} , r_{jk} et r_{ki} entre les sites $i j k$. On a donc une latitude beaucoup plus grande dans le choix d'un modèle. On peut cependant voir qu'un modèle par "tout ou rien" supposant que, pour les triplets rapprochés, σ_{ijk} et $\Delta\mathcal{C}_{ijk}$ ont une valeur constante, et que $\Delta\sigma$ et $\Delta\mathcal{C}$ sont nuls autrement, ne peut décrire correctement les résultats expérimentaux. En effet, soit $\frac{N_A x}{M}$ le nombre de triplets contribuant à σ_s et à \mathcal{C} dans un gramme d'alliage, et soit S le spin qui décrit leur contribution. On a alors :

$$\sigma_s = \frac{N_A}{M} g \mu_B S x c^3 \quad \mathcal{C} = \frac{N_A}{M} \frac{g^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1) x c^3.$$

La comparaison avec les valeurs expérimentales

$$\sigma_s = 3,264 \cdot 10^4 c^3 \quad \mathcal{C} = 2,667 c^3$$

conduit aux valeurs suivantes :

$$S = 0,82$$

$$x = 226$$

ce qui signifie que l'alliage présente une concentration de $226 c^3$ triplets indépendants porteurs d'un moment de $1,64 \mu_B$. La valeur de ce moment est sensiblement celle d'un atome de cobalt dans le cobalt massif, ce qui semble peu réaliste en particulier pour des triplets premiers voisins dont on attend qu'ils portent un moment triple.

L'explication de l'échec de ce modèle réside dans le fait que le terme en c^3 contient à la fois des contributions magnétiques et des contributions presque magnétiques. L'analyse précédente n'est valable que pour une contribution bien magnétique, et il faut se pencher de plus près sur la deuxième contribution.

On a l'habitude de décrire la susceptibilité d'une impureté presque magnétique par la loi empirique

$$\chi_{pm} = \frac{\mathcal{C}_{pm}}{T + T_K}$$

qui rend compte du comportement non magnétique pour $T \ll T_K$ et du comportement magnétique pour $T \gg T_K$. Il est clair que, si on dépouille la courbe χT en fonction de T en recherchant par moindres carrés la meilleure droite passant par les points

$$\chi_{pm} T = \frac{\mathcal{C}_{pm} T}{T + T_K} \approx \chi_0^* + \frac{\mathcal{C}_{pm}^*}{T},$$

le \mathcal{C}_{pm} et le T_K vont intervenir pour définir le χ_0^* et le \mathcal{C}_{pm}^* . On peut montrer en particulier que le \mathcal{C}_{pm}^* apparent déterminé est lié au \mathcal{C}_{pm} par la relation

$$\frac{\mathcal{C}_{pm}^*}{\mathcal{C}_{pm}} = 13 I_1 + 12 I_1 \frac{T_K}{2,8} - 12$$

$$\text{avec } I_1 = 1 - \frac{T_K}{2,8} \text{ Log } \left[\frac{1,5 + T_K/2,8}{0,5 + T_K/2,8} \right],$$

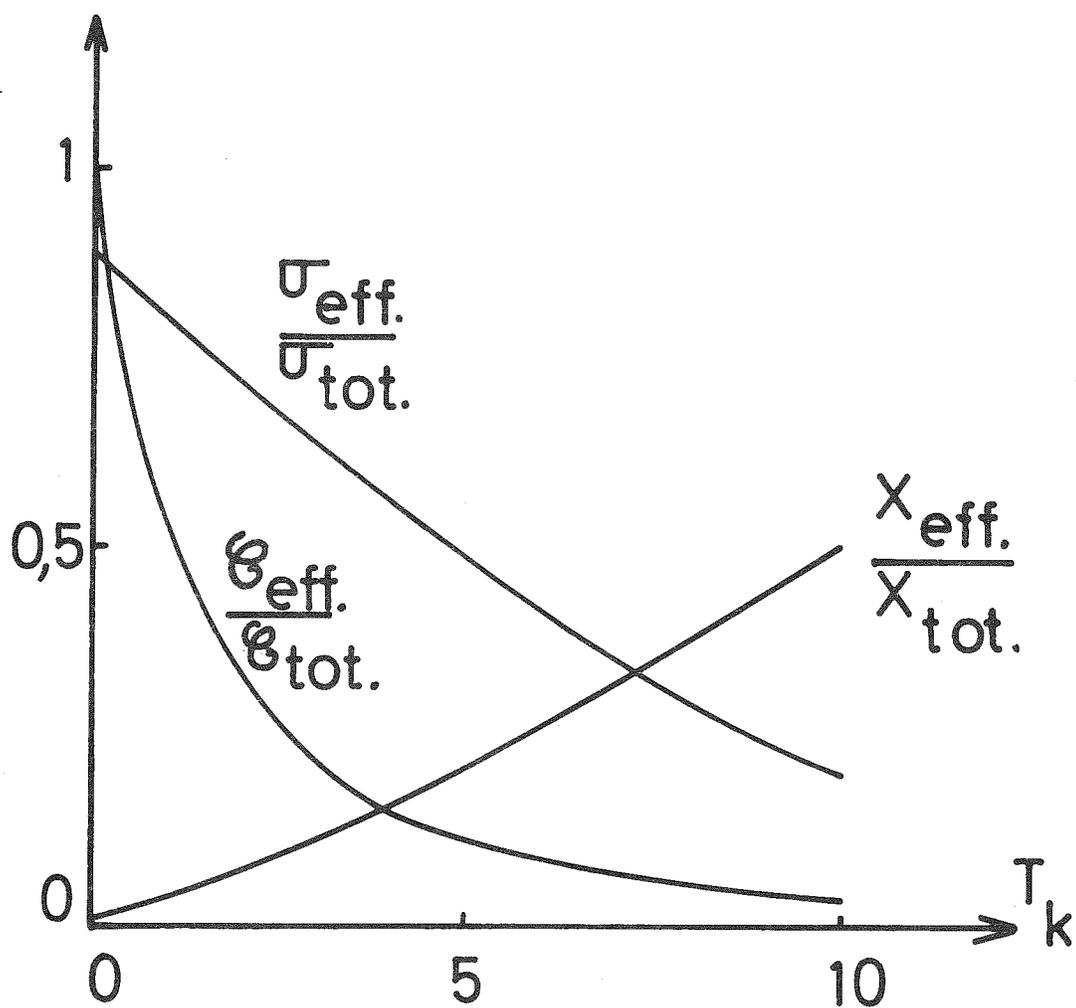


Figure 6 : Contribution d'une impureté presque magnétique à l'aimantation, la constante de Curie et la susceptibilité suivant sa température caractéristique.

si le dépouillement par moindres carrés a lieu sur des points régulièrement répartis entre 1,4 K et 4,2 K. Le résultat est reporté sur la figure 6 en fonction de T_K . On voit que la contribution de \mathcal{E}_{pm} à la constante de Curie déterminée expérimentalement décroît très vite lorsque T_K augmente.

Bien qu'il n'existe pas de modèle théorique satisfaisant pour décrire la courbe d'aimantation d'une contribution presque magnétique, on peut considérer qu'on en a une approximation raisonnable en utilisant une loi de Langevin, qui est cohérente avec le modèle de susceptibilité précédent à condition de remplacer T par $T + T_K$.

$$M_{pm}(H, T) = A L\left(\frac{\mu H}{k(T+T_K)}\right).$$

A l'aide de ce modèle empirique, on peut évaluer la contribution à l'aimantation à saturation σ_{spm}^* expérimentalement mesurée de la partie presque magnétique :

$$\frac{\sigma_{spm}^*}{\sigma_{spm}} = L\left(\frac{\mu H}{k(T+T_K)}\right) - H \frac{\partial L}{\partial H}\left(\frac{\mu H}{k(T+T_K)}\right).$$

$H = 70$ kOe est le champ dans lequel est prise la tangente à la courbe d'aimantation pour déterminer σ_s et T la température (1,4 K) où est faite la mesure. Le choix de μ est quelque peu arbitraire. Il semble raisonnable de considérer que la contribution presque magnétique est due à des triplets indépendants et donc que $\mu = 5,1 \mu_B$, moment que portent trois atomes de cobalt dans le cobalt massif. Ceci donne un ordre de grandeur de la variation de $\frac{\sigma_s^*}{\sigma_s}$ en fonction de T_K , qui est également reportée sur la figure 6. On constate que cette quantité décroît beaucoup moins vite que $\frac{\mathcal{E}_{pm}^*}{\mathcal{E}_{pm}}$ avec T_K , et qu'une impureté dont le T_K est par exemple de 4 K contribue par 15 % à la constante de Curie expérimentale et par 55 % à l'aimantation σ_s expérimentalement mesurée. Elle apparaît donc comme moins magnétique du point de vue des susceptibilités que du point de vue des aimantations, ce qui explique la valeur trop faible du spin effectif trouvée tout d'abord.

Sur la figure 6, on a également reporté la pente finale à la courbe d'aimantation presque magnétique comparée à la pente initiale. On voit que, pour $T_K = 4$ K, la pente finale n'est plus que 15 % de la pente initiale, ce qui explique qu'on puisse voir un terme en c^3 dans la "pente initiale" χ_0 , alors que le terme en c^3 résiduel de la pente finale χ_F est plus petit et rentre dans l'incertitude expérimentale.

En conclusion, on peut dire qu'une contribution dont le T_K est de l'ordre de la gamme de température de mesure des susceptibilités $[1,4 ; 4,2]$ apparaît comme peu magnétique du point de vue de la constante de Curie et comme pratiquement magnétique du point de vue de la saturation. Seules les contributions à $T_K \ll 1,4$ K apparaissent magnétiques des deux points de vue. Une description complète de l'alliage demanderait la connaissance de la loi de distribution des T_K , qu'il est évidemment impossible de déduire de l'expérience. On peut imaginer un grand nombre de modèles qui rendent également compte des valeurs expérimentales, sans qu'aucune raison objective permette de choisir entre eux. Dans ces conditions, plutôt que d'en proposer quelques uns, je préfère discuter dans quelle mesure le modèle proposé par R. Tournier est acceptable et quelles en sont les limitations.

9. DISCUSSION DU MODELE de TOURNIER

Ce modèle consiste à supposer que seuls ont un comportement magnétique les triplets formés de deux paires au moins de premiers voisins, chaque atome du triplet portant le moment à saturation du cobalt massif et les trois atomes étant ferromagnétiquement couplés à l'intérieur d'un triplet. Cela revient à supposer que $S = 3 \times 0,85 = 2,55$ si deux au moins des trois distances r_{ij} , r_{jk} et r_{ki} sont égales à la distance de deux premiers voisins et $S = 0$ sinon. Dans un alliage totalement désordonné, il y a $50 c^3$ triplets magnétiques, ce qui conduit aux valeurs suivantes de σ_s et de \mathcal{C} :

$$\sigma_s = 2,2431 \cdot 10^4 c^3 \text{ et } \mathcal{C} = 3,5676 c^3$$

au lieu des valeurs expérimentales :

$$\sigma_s = 3,2640 \cdot 10^4 \text{ c}^3 \quad \text{et} \quad \mathcal{C} = 2,667 \text{ c}^3 .$$

Il existe plusieurs explications capables de justifier le fait que l'aimantation soit sous-estimée par le modèle, en particulier les contributions d'autres triplets presque magnétiques et la présence de ségrégation dans l'alliage. Pourtant, ces deux explications conduiraient à une sous-estimation équivalente de \mathcal{C} , ce qui est le contraire de ce qu'on observe. On doit donc admettre que, parmi les 50 c^3 triplets envisagés, certains ont un comportement presque magnétique ou, ce qui revient au même, ne portent pas en champ faible un moment de $3 \text{ Sg}\mu_B$.

La manière la plus simple de tenir compte de ce fait est de considérer que toutes les contributions magnétiques ou presque magnétiques à la susceptibilité initiale sont décrites par une seule loi

$$\frac{\mathcal{C}'}{T+T_K} ,$$

avec un T_K représentant la distribution des T_K existante, la contribution non magnétique étant égale à la susceptibilité finale χ_F . D'où :

$$\chi_i = \chi_F + \frac{\mathcal{C}'}{T+T_K} .$$

Si l'on reporte $1/(\chi_i - \chi_F)$ en fonction de T pour chaque alliage, on obtient un diagramme linéaire en T d'où on peut tirer une estimation de T_K et de \mathcal{C}' (fig. 7). Pour tous les échantillons mesurés, le T_K fluctue entre 1,1 et 2 K, sans présenter de variation significative avec la concentration. La constante \mathcal{C}' présente encore une variation en c^3 dont s'écartent un peu les échantillons à 0,5 %. Cette variation est approximativement décrite par la loi :

$$\mathcal{C} \approx 8 \text{ c}^3 ,$$

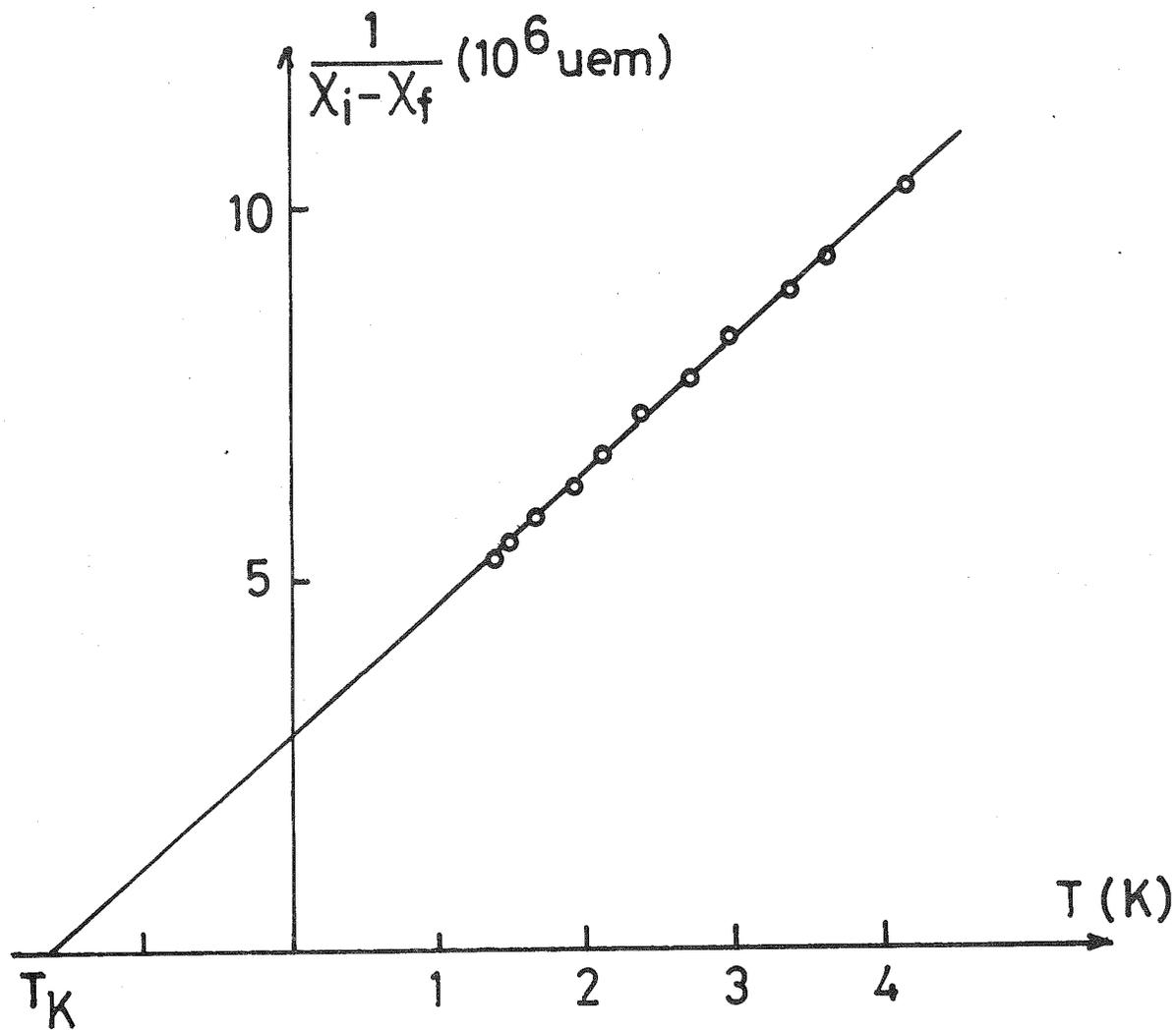


Figure 7 : Détermination du T_K moyen des impuretés presque magnétiques.

qui est bien elle aussi supérieure à la valeur prévue par le modèle de Tournier. Toutefois, une analyse comparable à celle du début du paragraphe précédent conduit à une concentration de 42 c^3 triplets porteurs d'un moment de $8,9 \mu_B$, ce qui n'est pas non plus très réaliste par comparaison au cobalt massif ou aux triplets de cobalt dans l'alliage AuCo, chaque cobalt portant un moment d'environ $1,7 \mu_B$.

En fait, il a souvent été observé dans les alliages de métaux de transition que le moment effectif figurant dans la constante de Curie n'est pas le même que celui qui décrit l'aimantation à saturation. Il est donc illusoire d'attendre de la connaissance de \mathcal{C} et σ autre chose qu'un ordre de grandeur. Donc \mathcal{C} servira de donnée qualitative et on utilisera σ_s , mesure directe du moment, pour déterminer le nombre de triplets et leur moment. Dans cette mesure, deux solutions simples permettent d'adapter le modèle de TOURNIER aux résultats expérimentaux.

1°) La concentration de triplets est 50 c^3 , ce qui conduit à un moment de $7,42 \mu_B$ par triplet.

2°) Le moment d'un triplet est de $5,1 \mu_B$, ce qui conduit à une concentration de triplets de $72,76 \text{ c}^3$.

Plusieurs raisons incitent à choisir la seconde partie de l'alternative. Les expériences de chaleur spécifique hyperfine de P. COSTA RIBEIRO⁵ sur l'alliage AuCo ont montré que le champ hyperfin sur les noyaux des cobalt magnétiques est sensiblement le même que dans le cobalt massif, et donc que les atomes portent le même moment de $1,7 \mu_B$. La grande analogie entre les alliages AuCo et CuCo donne à penser qu'un triplet de Co dans CuCo porte lui aussi $3 \times 1,7 = 5,1 \mu_B$.

Contrairement à l'alliage AuCo, l'alliage CuCo est peu soluble et tous les échantillons étudiés sont métastables à l'ambiante. Il est particulièrement difficile d'obtenir une bonne solution solide, et on ne peut pas affirmer qu'elle soit parfaite. Il n'est

donc pas déraisonnable de considérer qu'il y a plus de triplets premiers voisins que dans l'alliage idéalement désordonné.

On peut aussi signaler, par comparaison avec l'AuCo, qu'on n'a pas observé dans cet alliage de comportement presque magnétique en c^3 comme dans le CuCo. Les raisons en sont que les impuretés de transition dissoutes dans l'or sont toujours plus magnétiques que dans le cuivre (par exemple AuFe et CuFe). Les paires ont un T_K plus bas dans l'or (16 K au lieu de 68 K) et on peut donc comprendre qu'il en est de même des triplets, dont le T_K est voisin de 0 dans AuCo, alors qu'il est de l'ordre de 1 K dans CuCo.

10. EXTENSION AUX ALLIAGES PLUS CONCENTRES

La fabrication d'alliages plus concentrés et dans le même état de désordre conduit à des problèmes métallurgiques insolubles, qui sont déjà apparus pour les alliages à 0,5 % (§ 4). On doit abandonner les méthodes classiques de fusion et de trempe pour des méthodes permettant d'obtenir des alliages bien désordonnés. Le laboratoire dispose depuis peu d'un appareil à pulvérisation cathodique répondant à ces impératifs. Jusqu'à présent, un seul échantillon a été fabriqué et mesuré pour tester l'appareillage, de concentration 3 %, alors que toute une série est en cours d'élaboration.

On distingue dans l'alliage les impuretés isolées, n'ayant aucune impureté première voisine, en concentration x ; les impuretés appartenant à des paires isolées, c'est-à-dire que les deux impuretés de la paire n'ont aucune autre première voisine, en concentration y ; les impuretés "magnétiques", c'est-à-dire qui appartiennent à des triplets ou groupes plus importants, dont la concentration c_m s'obtient par différence : $c_m = c - x - y$. Dans un alliage totalement désordonné, on a :

$$\begin{cases} x = c(1-c)^{12} \\ y = 12c^2(1-c)^{18} \\ c_m = c[1 - (1-c)^{12} - 12c(1-c)^{18}] \end{cases}$$

L'application de ces relations à un alliage de concentration 3 % donne comme résultat :

$$\begin{aligned}x &= 2,0815 \cdot 10^{-2} \\y &= 3,1209 \cdot 10^{-3} \\c_m &= 2,9429 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Si on calcule dans le cas du modèle choisi la susceptibilité finale et l'aimantation à saturation, on trouve :

$$\chi_F = 3,3770 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g} \quad \sigma_s = 4,40 \cdot 10^{-1} \text{ uem/g},$$

valeurs à comparer avec les valeurs expérimentales :

$$\chi_F = 3,3293 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g} \quad \sigma_s = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ uem/g}.$$

On peut considérer que l'accord est excellent pour les susceptibilités, et meilleur que pour les alliages précédemment étudiés pour l'aimantation à saturation. On en conclut que le modèle conserve sa valeur pour des concentrations plus élevées et que l'alliage à 3 % fabriqué par pulvérisation cathodique est plus proche du désordre parfait que les alliages à $c < 0,5$ % fabriqués par des méthodes classiques. On doit pouvoir faire mieux, car le dépôt de l'échantillon a été effectué à l'ambiante, température à laquelle la cinétique de précipitation n'est pas bloquée. Les échantillons en préparation seront déposés à l'azote et on pourra alors les considérer comme parfaitement désordonnés, ce qui permettra peut-être d'affiner le modèle d'apparition du magnétisme dans l'alliage CuCo.

REFERENCES

- 1 - B. Tissier (Thèse), Grenoble 1977.
B. Tissier and R. Tournier, Proc. of the 14th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Otaniemi, Vol. 3, 378 (1975).
- 2 - R. Tournier (Thèse), Grenoble 1965.
R. Tournier and A. Blandin, Phys. Rev. Letters 24, 397 (1970).
- 3 - J.L. Tholence (Thèse), Grenoble 1973.
J.L. Tholence and R. Tournier, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970).
- 4 - C.M. Hurd, Cryogenics 6, 264 (1966).
- 5 - P. Costa-Ribeiro (Thèse), Grenoble 1973.
P. Costa-Ribeiro, J. Souletie, D. Thoulouze, Phys. Rev. Letters 24, 900 (1970).
- 6 - E. Boucai, B. Lecoanet, J. Pilon, J.L. Tholence, and R. Tournier, Phys. Rev. B 3, 3834 (1971).

*B. — DISORDERED METALLIC ALLOYS.
MAGNETISM IN DISORDERED METALLIC SYSTEMS :
THE LOCAL ENVIRONMENT EFFECTS.*

**INHOMOGENEOUS CHARACTER OF THE TRANSITION NON MAGNETISM-
MAGNETISM IN ALLOYS THROUGH MAGNETIC MEASUREMENTS**

J. P. PERRIER and J. L. THOLENCE

C. R. T. B. T., BP 166, 38042 Grenoble Cedex, France

Résumé. — Les mesures magnétiques permettent une étude détaillée de la transition du non-magnétisme au magnétisme d'un alliage. L'étude d'alliages où cette transition a lieu pour de faibles concentrations permet de déduire un modèle simple reliant le comportement d'une impureté aux interactions avec les impuretés voisines. Pour les alliages où cette transition a lieu dans une gamme plus élevée de concentration, il n'est plus possible de déduire un modèle de la seule analyse des résultats expérimentaux. L'extension du modèle trouvé pour les alliages dilués permet une compréhension correcte des principaux phénomènes caractéristiques des alliages concentrés (superparamagnétisme de moments géants notamment). Les effets de polarisation de sites passifs par des sites actifs, mis en évidence sur des alliages ternaires, complètent un modèle du comportement des alliages au cours de la transition.

Abstract. — Magnetic measurements allow a detailed study of the transition from non-magnetism to magnetism of an alloy. The study of alloys in which this transition occurs for low concentrations allows the deduction of a simple model relating the behavior of an impurity with neighbouring impurities. For alloys in which the transition occurs in a higher concentration range, a model can no longer be deduced from the simple analysis of experimental results. The extension of the model found for dilute alloys allows a good understanding of the main characteristic phenomena of concentrated alloys (particularly the superparamagnetism of giant moments). Polarization effects of passive sites by active ones, clearly shown on ternary alloys, provide a more detailed model of the behavior of alloys in the transition range.

1. Introduction. — Magnetic measurements have been proved to be a very useful tool in the study of environment effects, because of their great sensitivity to local or far environments. Our purpose is to examine critically the total information contained in these measurements, and to discuss what can be strictly deduced from them, what is simply suggested or even what is only a support of a model proposed elsewhere. In fact, the distinction is rarely clear between a simple hypothesis and experimental evidences, so that the conclusions drawn are not always logical. It will be necessary to keep in mind the limitations of the experiments, and therefore the limitations of the interpretations given.

Another reason of incommunicability between physicists is that a lot of terms are not understood in the same way by different authors. Our attempt will be mainly to clarify our meaning of these terms, which are often more picturesque than realistic, and to handle them with care, owing to the limitations contained in their definitions.

In a first part, we try to explain what may be expected from magnetic measurements, and how to analyze them in a logical way. This type of analysis is then

applied to a dilute alloy, CuFe, for which the transition from a paramagnetic state to an ordered state can be observed for very low concentrations. The extension of this analysis to an intermediate alloy, AuCo, allows a refinement of the model deduced from the CuFe analysis.

— In a second part, we propose a simple-crude model of the same type as previously which is tested with available experimental results on several concentrated alloys. The model is shown to be good in view of its crudeness and of accuracy of the analysis of experimental data.

— In a third part, we describe another mechanism which plays a dominant role to build up the giant moments : The polarization of nearly magnetic atoms (passive sites) by the neighbouring magnetic ones (active sites). This effect appears clearly from the study of ternary alloys, and is able to correct some discrepancies of the previous crude model.

— In the fourth and last part, some words are said about order phenomena occurring in concentrated alloys, and the notions of order temperatures and critical concentrations briefly discussed.

2. Magnetic measurements and dilute alloys. —

2.1 WHAT MAY BE EXPECTED FROM MAGNETIC MEASUREMENTS ? — All usual magnetic measurements consist in drawing magnetic isotherms $M(H)$ for a variety of temperatures and concentrations. If we restrict ourselves to measurements well above the ordering temperatures the magnetization curves start linearly from the origin and tend to an asymptot for sufficiently high fields and low temperatures. The initial slope is denoted χ_i (susceptibility), and the asymptot is described by its slope χ_F and its zero intercept σ . These three quantities are the fundamental magnetic variables, which are then to be analyzed versus temperature and concentration.

The only use of these quantities loses a part of the information contained in the total curve, especially the way it approaches the asymptot. Unfortunately, it is not possible to describe this fact in a numerical way. The use of Brillouin functions is criticable in the presence of interactions between magnetic moments, and for other reasons to be discussed later. So, for the present time, this evaluation must be let to the experimentalist's eye.

The analysis of magnetic results assumes that the total magnetization curve is the superposition of several parts. Schematically, one may distinguish in a curve a magnetic and a non magnetic contribution. The magnetic part saturates in sufficiently high fields at a value independent on the temperature T , and has a Curie Weiss like initial susceptibility. The non magnetic part is linear *vs* H , with a Pauli-like temperature independent susceptibility. A typical example of a magnetic behavior (in our sense) is a paramagnetic salt, whereas a non magnetic behavior is typically found in pure copper. Therefore, the meaning of the three magnetic variables is clear : σ represents the total moment of the magnetic part, χ_F the susceptibility of the non magnetic part. In χ_i , we find the contribution of the two parts : $\chi_F +$ a Curie Weiss term. Of course, things are a bit more complicated in practical cases, but for the present time, it is sufficient to keep this basic scheme in mind.

To analyse the magnetic variables versus concentration, it is obviously always possible to expand a variable in series of the concentration c ; but this expansion is significant only if its number of terms is much smaller than the number of measured concentrations. Two or three terms seem to be a maximum number in view of the accuracy of available results. Moreover, we must not forget that this analysis is fruitful only if we are able to interpret the different terms. In fact, this occurs when the concentration is low enough to neglect higher powers of c in the expansion (dilute alloys, $c \ll 1\%$). Then a magnetic variable $V(c, T)$ may be written

$$V(c, T) = V_0(T) + cV_1(T) + c^2 V_2(T).$$

V_0 is usually taken as the matrix contribution, which can be subtracted ; $V_1(T)$, which is the only c depen-

dent term for vanishing concentrations, is interpreted as a *single impurity* term, and $V_2(T)$ first evidence of a departure from linearity in c , is taken as the manifestation of interactions which modify the behavior of some impurities. In fact, no impurity is really *single* in an alloy of non zero concentration, but is submitted to interactions from all other impurities. We must expect a distribution of magnetic behaviors, each impurity behaving according to its own environment. In the present state of experiment, it is not possible to deduce detailed informations on this distribution. But assuming a reasonable distribution makes possible consequent conclusions on the concentration dependence of the bulk alloy properties [1]. They can be written as higher, V_1 and V_2 being only mean values.

Without knowing anything on the interactions but their $1/r^3$ decrease, we can understand this in a less realistic, but perhaps more concrete way : When an impurity has no other impurity within a certain radius r_0 , experiment fails to detect any difference between its behavior and that of a really isolated impurity. On the contrary when it has another impurity within this radius, it feels the interaction in a detectable way, giving a c^2 term, usually called a pair term for evident reasons. Let us outline that r_0 is determined in relation with experimental accuracy and sensitivity, and is not an intrinsic range of the interactions. An important consequence is that r_0 will be large if the modification of behavior of impurities is important, and small (nearest neighbors) if the modification has weak effects on the magnetization variables. This empirical critical distance can be determined as shall be seen on the following examples.

2.2 ANALYSIS OF THE CuFe MAGNETIZATION DATA. [2, 3]. — The σ variable is successfully analyzed in concentration by the formula :

$$\sigma = \sigma_1 c + \sigma_2 c^2$$

and the final susceptibility is found to be proportional to the concentration (Fig. 1).

For a better interpretation, we can use an alternative point of view, in analyzing directly the magnetization curves versus c (Fig. 2).

$$M(H, T, c) = \chi_0 H + cM_1(H, T) + c^2 M_2(H, T).$$

Here, $\chi_0 H$ is the contribution of the Cu matrix. $M_1(H, T)$, contribution of isolated impurities, is almost linear in field (with a little σ_1 value which is the same as previously), with an initial susceptibility well described versus T by a Curie Weiss law (Fig. 3)

$$\chi_1 = \frac{C_1}{T + 29}$$

from the value of the Curie constant, we deduce an effective spin of 1.35 by isolated impurity. $M_2(H, T)$ presents a magnetic behavior (Fig. 3) saturating at 1.3 K in 60 kOe. The initial susceptibility is more or less described by a Curie-Weiss law with a negative

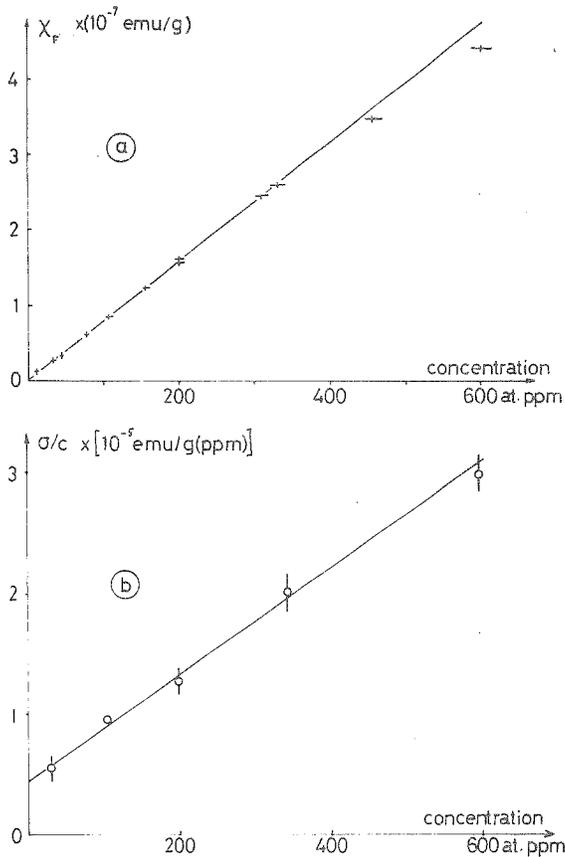


FIG. 1. — CuFe alloys. a) Linear variation of the high field susceptibility vs. concentration. b) σ/c vs. c linear plot, proof that σ may be written $\sigma = \sigma_1 c + \sigma_2 c^2$.

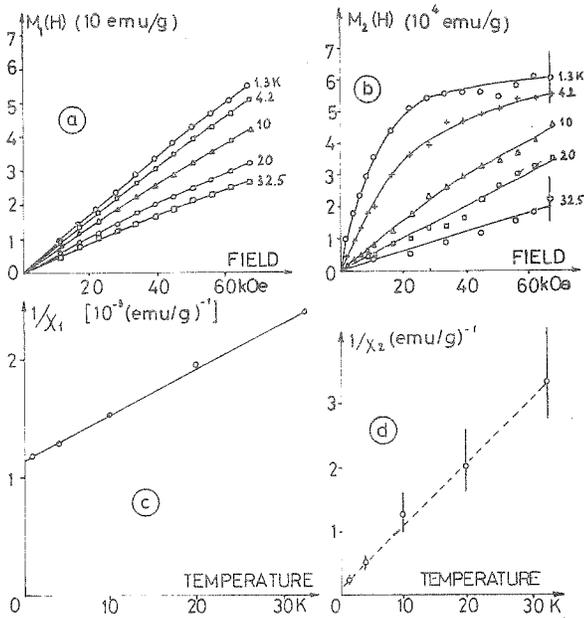


FIG. 3. — A summary of the analysis vs. concentration and temperature on CuFe alloys. a) Isolated impurities contribution. b) Pairs contribution. c) The susceptibility of isolated impurities is well described by a Curie Weiss law. d) The mean susceptibility of pairs obeys more or less a Curie Weiss law.

Curie temperature of a few K. If we assume that magnetic moments are described by an effective spin S with a concentration C , the Curie constant C_2 and the saturation magnetization σ_2 can be written :

$$c_2 = \frac{N_A C s(s+1) g^2 \mu_B^2}{3 k} \quad \sigma_2 = N_A C s g \mu_B$$

from these two data, it is possible to deduce S and C . We find $S = 2 \times 1.35$, and $C = 130 c^2$.

Up to now, the result is clear : the c term is due to isolated Fe atoms, with a characteristic temperature of 29 K, and the c^2 term is due to ferromagnetically coupled pairs of Fe atoms. If we try to represent this behavior in a statistical model, assuming moreover that there are as many ferromagnetic as antiferromagnetic pairs [1], we find that a Fe atom is isolated if it has no Fe atom in its 520 neighbouring sites. If there is one impurity among these sites, it modifies the behavior of the central impurity, the modification being symmetric on the two impurities, which make a pair. But it is not realistic to say that all Fe atoms in pairs are magnetic (characteristic temperature $T_K \approx 0$) and that suddenly, the T_K becomes 29 K. We expect intermediate behaviors when the distance between impurities decreases.

This expectation is strongly supported by two magnetic facts : very low temperature susceptibility measurements [4] analysed in the same way with the same effective spin S , lead to an initial susceptibility $\chi_1 = \frac{C_1}{T} + \chi'$, with a concentration of magnetic pairs of 65 c^2 instead of 130 c^2 . Only one half of the

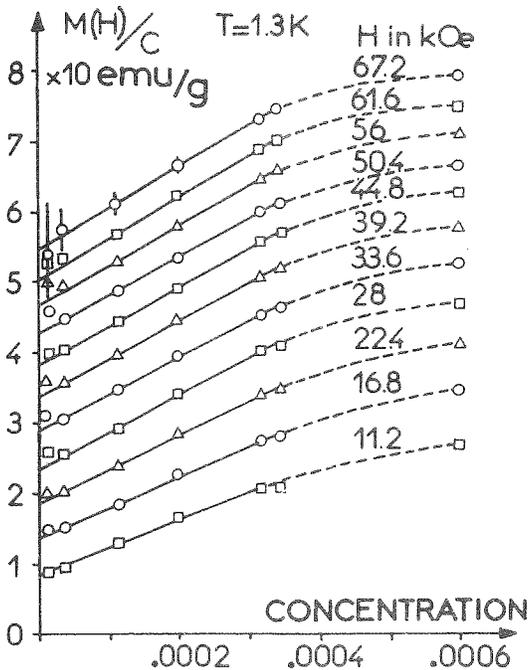


FIG. 2. — An example of a determination of $M_1(H)$ for CuFe alloys at a given temperature. $M_1(H)$ is the zero intercept of the curves and $M_2(H)$ their slope.

previous pairs are magnetic at very low temperatures, the second half being composed of nearly magnetic pairs with characteristic temperatures between .1 and 29 K. A second argument is to consider that $M_2(H, T)$ saturates in ~ 60 kOe for temperatures as different as 50 mK and 1.3 K, while we could expect a diminution of the saturation field with temperature for true magnetic pairs. In fact, this means that we have saturated all the pairs, magnetic and nearly magnetic, whose T_K is lower than 60 kOe.

The existence of nearly magnetic pairs is supported also by resistivity measurements [5] especially sensitive to intermediate behaviors. The analysis of experimental results shows that the T^2 term in very low temperatures resistivity varies versus concentration as $c + c^2$, proving that not only isolated impurities, but also some pairs have a non magnetic behavior at low temperatures. A more detailed analysis allows a computation of the mean T_K of non magnetic pairs, of the order of 6 K, in good agreement with magnetic measurements [2].

2.3 ANALYSIS OF AuCo MAGNETIZATION DATA [6, 7]. — Low temperature measurements : the σ value is found to vary with the cube of the concentration and the high field susceptibility, temperature independent from 0.05 to 10 K is successfully analysed in a c term + a c^2 term (Fig. 4), once the matrix contribution subtracted, for low values of concentration (for higher values, there is a problem because the

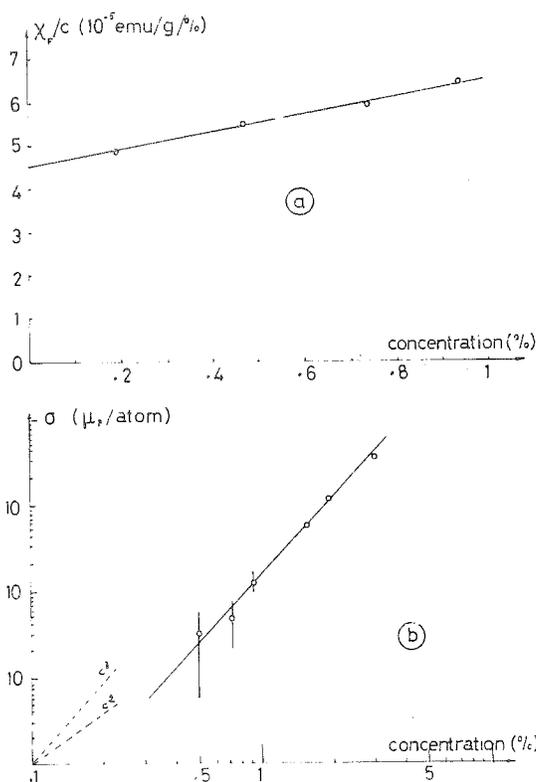


FIG. 4. — AuCo alloys. a) χ_F/c vs. c linear plot, proof that χ_F may be written as the sum of a c and a c^2 term. b) Logarithmic plot of σ vs. c showing the c^3 variation of σ .

magnetization curve is not linear in high fields). This suggests strongly that the occurrence of magnetic moments requires the contribution of 3 atoms, while isolated impurities together with pairs have a non magnetic behavior. To go further in the analysis, the magnetic part is assumed to follow a Curie law and the initial susceptibility to be $\chi_i = \chi_0 + \frac{C_3}{T}$, which gives, in a $\chi_i T$ versus T diagram (Fig. 5) a linear variation from which χ_0 and C_3 may be deduced.

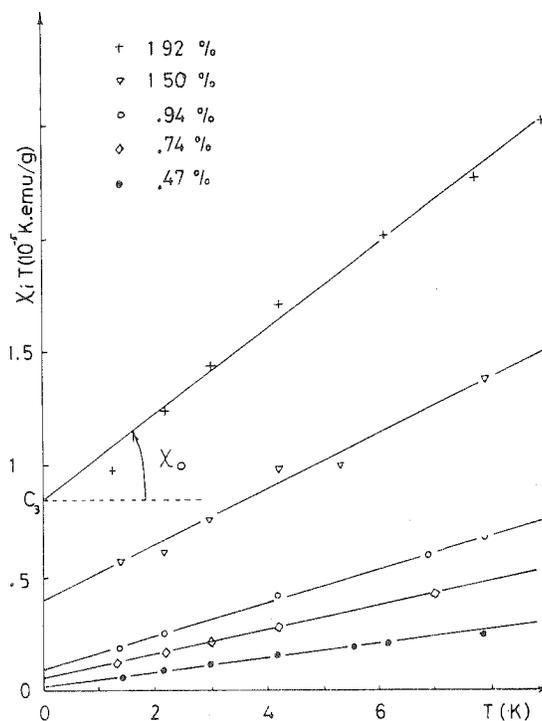


FIG. 5. — AuCo. Experimental separation, from low temperature susceptibility measurements, of the magnetic part (characterized by C_3) and of the non magnetic part (characterized by χ_0).

Using as previously σ and C_3 , we deduce an effective spin of ≈ 4 , concentration independent, and a concentration of magnetic moments of $\approx 20 c^3$. For several reasons of experimental origin (difficulties in the correction for Fe contamination, difference in the effective spins involved in C_3 and σ), these values must be considered only as an order of magnitude, within perhaps a factor 2 or 3. Nevertheless, an important conclusion can already be drawn : Any model involving 3 atoms to find the right value of $20 c^3$ for the concentration of magnetic moments must not take into account all groups in which one Co atom is not nearest neighbour of at least one Co of the group. In other words, in such a group, environment effects are not sufficient to achieve magnetism. And, as experimental accuracy does not allow a c^3 term in the non magnetic part, we must conclude that only nearest neighbour interactions give significant effects in this alloy. Therefore, we can determine the number N_1 of isolated impurities (having no

impurity in its 12 nearest neighbours) N_2 of impurities in isolated pairs (having no impurity in its 18 nearest neighbours) the rest of impurities being magnetic impurities, with a number N_3 [8].

Within this model, it is possible to study χ_0 versus N_1 and N_2 (Fig. 6). One finds that the susceptibility

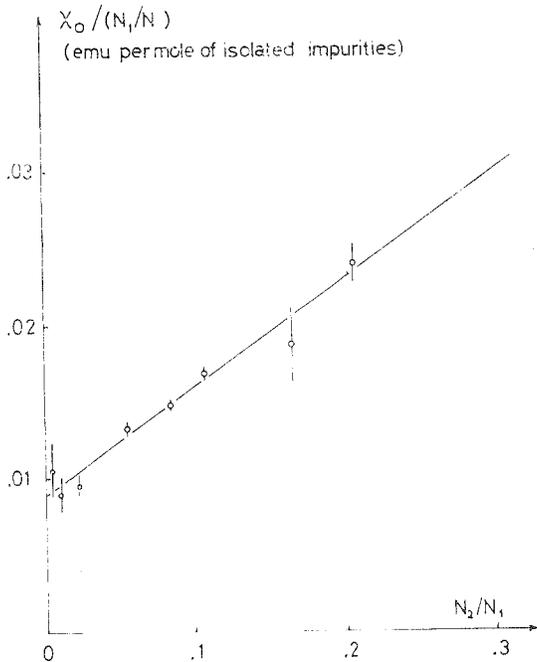


FIG. 6. — AuCo. Decomposition of the non magnetic susceptibility in an isolated atoms term $\sim N_1$ and an isolated pairs term $\sim N_2$. This figure is to be compared with figure 4a. It is extended to more concentrated alloys.

of Co in pairs is 8.5 times enhanced with respect to that of isolated impurities (or else that the characteristic temperature T_{K_2} of pairs is 8.5 times lower than that of isolated impurities T_{K_1} . To find an order of magnitude of these temperatures, we plot $\chi_i - \frac{C_3}{T}$ versus temperature. Though temperature independent at low temperatures, it decreases strongly for higher ones. It is possible to analyze this variation with

$$\chi_i - \frac{C_3}{T} = \frac{N_1 \mu_1^2}{3k(T + 8.5 T_{K_2})} + \frac{N_2 \mu_2^2}{3k(T + T_{K_1})}$$

giving $T_{K_2} \simeq 16$ K. and $T_{K_1} \simeq 133$ K. Therefore, at low temperatures, pairs have a nearly magnetic behavior, what explains the non linear high field curves (Fig. 7).

This model has been extensively confirmed by nuclear specific heat measurements [9] which are only sensitive to magnetic atoms. As in the case of CuFe, resistivity measurements are the ideal tool to see nearly magnetic impurities. The T term of the low temperature resistivity is found to vary fairly linearly with N_2 (Fig. 8) [10].

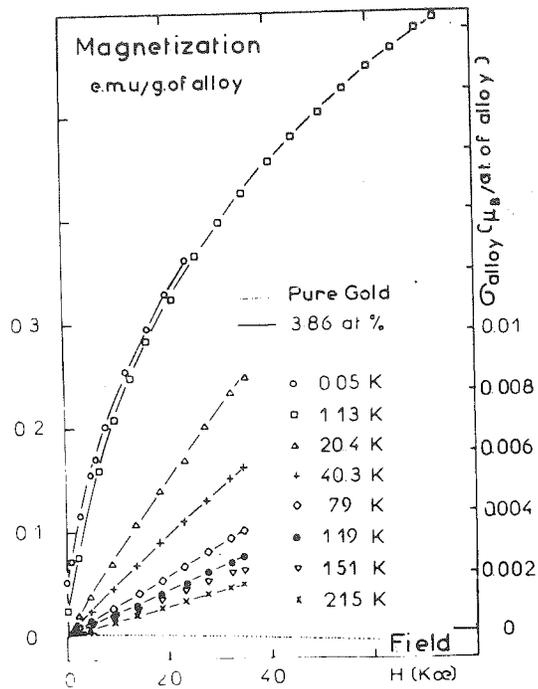


FIG. 7. — AuCo. A typical set of magnetization curves, showing the non linear high field behavior for low temperatures.

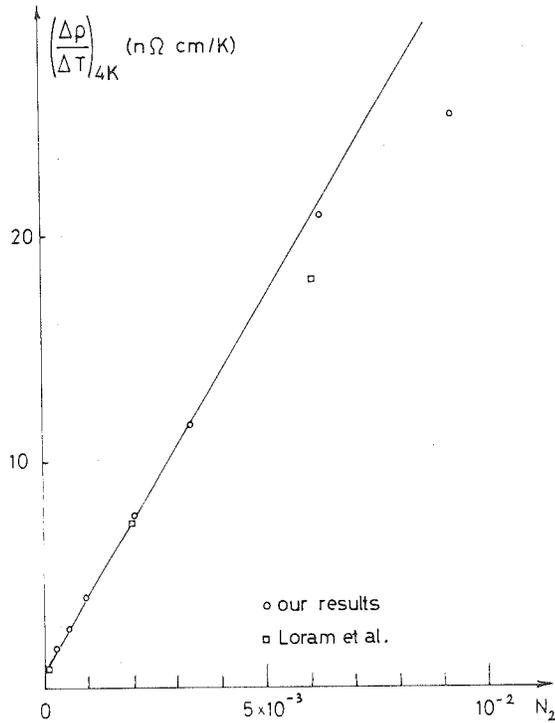


FIG. 8. — AuCo. The T term of resistivity is fairly proportional to the number of isolated pairs.

2.4 In these two alloys, we observe a superparamagnetic behavior due to pairs in CuFe or triplets in AuCo, which can be taken as the simplest examples of giant moments. In both cases we have intermediate behaviors between the non magnetic single impurity and the magnetic atoms involved in giant moments.

These nearly magnetic atoms are also grouped in pairs, and characterized by a mean critical temperature much lower than that of isolated impurities.

The main difference between the two alloys is the difference of the critical radius r_0 previously defined. For Fe atoms in Cu, this critical radius involves a great variety of possible neighbourhoods giving detectable departures from the single impurity behavior, whereas in AuCo, only nearest neighbours play a significant role. This is a consequence of the difference in characteristic temperatures of single impurities in CuFe (29 K) and AuCo (133 K). As interaction effects are of the same order of magnitude in both alloys, the interaction between two n th neighbour impurities varies the T_K of the same amount. Obviously, a variation of 30 K gives a large effect on CuFe and a nearly zero effect on AuCo.

3. Concentrated alloys. — **3.1 A SIMPLE CRUDE MODEL.** — This survey of two analysis of alloys allows us to improve our basic scheme. There is no abrupt difference between a magnetic and a non magnetic behavior. Any impurity in a given matrix is characterized by a temperature T_K , which depends on its neighbourhood. Experimentally, it is found that its susceptibility may be represented more or less by the law

$$\chi = \frac{C}{T + T_K}$$

Therefore, in a temperature range much lower than T_K , χ is almost temperature independent, and the impurity has a *non magnetic* behavior. For a temperature range much higher than T_K , χ is almost a Curie law (molecular field effects may then give a positive Curie temperature) and the impurity behaves *magnetically*. In all other cases, when T_K is of the order of the experimental temperature range, we have an intermediate behavior that we call *nearly magnetic* for lack of another term.

An interesting qualitative description of this continuity is to represent the magnetization curves of impurities of a given T_K by a Brillouin function in which $\frac{H}{T}$ is replaced by $\frac{H}{T + T_K}$. It gives the right susceptibility and accounts well for the fact that well below T_K , impurities are saturated in a temperature independent field ($\mu H \approx kT_K$). However, it is well known that magnetic RKKY interactions create a distribution of molecular fields which is not accounted for by this type of Brillouin functions. Moreover, no theoretical model predicts such a Brillouin like behavior for an impurity with a given T_K . So, a quantitative fit of the total magnetization curves by Brillouin functions seems to be questionable, especially when a great number of adjustable parameters is used [11].

We have seen in dilute alloys how a model could almost be deduced from experiment, because of the little number of parameters involved. For more con-

centrated alloys, the quantity of experimental data is nearly constant, while the number of parameters is much greater. Therefore, a model must be chosen *a priori*. In the present state of experiments, it is hopeless to use a sophisticated realistic model of a concentrated alloy, a great variety of such models being possible and equally credible. The model must be simple and schematic, able to account roughly for the main facts observed in the alloys, in order to *understand* well the fundamental mechanisms, even though their detailed balance is not very well *described*.

The fact that the transition occurs in a higher range of concentration means that an impurity needs a richer environment to become magnetic. As is AuCo, r_0 will be reduced to the nearest neighbour distance. Therefore, we assume that the magnetic behavior of an atom, characterized by its T_K , depends only on the number of nearest neighbours of its kind. For some critical number, T_K becomes zero (or much lower than any experimental temperature range). The impurity is then magnetic and is assumed to carry its maximum moment. This model was first used by Jaccarino and Walker, [12] who explained the occurrence of magnetism on Fe atoms in NbMoFe alloys by assuming that the moment of Fe atoms is zero when surrounded by less than 7 Mo atoms, and has its maximum value otherwise. Moreover, in order to make quantitative evaluations, we suppose the alloy to be perfectly disordered. This assumption is reasonable because the effects occur in random alloys. Any chemical short range order, if present, only enhances the effects without being their intrinsic cause. Our purpose is now to show, within these simple ideas and a crude model, that there are no fundamental differences in the origins of the behavior of dilute and concentrated alloys.

3.2 SATURATION MAGNETIZATION MEASUREMENTS. — Probably because of the coexistence of magnetic and nearly magnetic impurities, the asymptotic behavior of the magnetization curves is not very clear. Therefore, the extrapolation of the high field part of the curves to obtain σ must be taken as an order of magnitude of the true magnetic part, especially when the number of magnetic impurities is much smaller than the number of nearly magnetic ones (in the paramagnetic side of the transition). Nevertheless it can be said in a general way that σ varies very quickly with the concentration.

A factor 2.5 is found for CuNi between 43 and 48 % [13], 2.88 for RhNi between 58 and 62 % [14], 6.9 for VFe between 25 and 27 % [15] and 11 for VNi between 86 and 88 % [16]. In all cases also, no evidence is found of the cutoff of σ when the concentration decreases, the experimental sensitivity being the only limitation.

The results on CuNi are well described with the assumption that magnetism occurs on a Ni atom when

it is surrounded by at least 8 nearest neighbours. A similar analysis on RhNi shows that a critical number of 10 nearest neighbours gives the right order of magnitude. For more concentrated alloys, the problem is more intricate because next nearest neighbours play a significant role, but it can be understood in the same way. It must be outlined that this model is schematic, and wants nothing but a quantitative description of the alloys in the range where a magnetic behavior appears, which we call the critical range. But it is basically the same as more sophisticated models [17, 18] which try to describe the magnetic behavior of the alloy at all concentrations above the critical range.

3.3 SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS FAR BELOW THE CRITICAL RANGE. — If we consider concentrations much lower than the critical range, the magnetic part cannot be detected and the only part is a Pauli type curve. As in AuCo, where it was analysed in a c and a c^2 term, the susceptibility can be analysed versus concentration within our crude model, assuming moreover a linear decrease of the characteristic temperature of an impurity with the number n of neighbouring impurities

$$T_K(n) = T_0 - n \Delta T_K.$$

The measurements have been performed on CuNi, showing that the non magnetic susceptibility by impurity increases with concentration (Fig. 9). The analysis [13] finds a critical number of 8 or 9 nearest neighbours for which $T_K(n)$ falls to zero, which is in

rather good agreement with saturation magnetization measurements. Therefore, the alloy may be seen as a mixture of impurities with a nearly zero T_K (magnetic impurities) and of impurities with a distribution of more or less equally spaced T_K (non- and nearly magnetic impurities). In view of the number of different T_K , it is hopeless to determinate them in an analysis versus temperature of the susceptibility. We have now to see what can be deduced of these measurements.

3.4 INITIAL SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS. — For CuNi [19], RhNi [14], VFe [15] and VNi [16], it is not possible to obtain a simple Curie-Weiss behavior of the initial susceptibilities χ_i . Therefore, the analysis is performed in the same way as for AuCo alloys: Low temperature values of χ_i are analyzed in a non magnetic susceptibility χ_0 and a Curie Weiss law:

$$\chi_i = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}.$$

Taking now C and θ as constants, we plot $\chi_i - \frac{C}{T - \theta}$ versus temperature, to see how the *non magnetic* susceptibility varies with temperature.

For CuNi, VNi and VFe, there is no evidence of a variation of χ_0 versus temperature in the temperature range 0-300 K. For RhNi, a significant variation is observed, perhaps in part due to impurities with a T_K situated in the range of measurements. For the three other alloys, the T_K of impurities involved in χ_0 are likely to be higher than 300 K, meaning that ΔT_K is at least of the order of 300 K.

Another interesting fact is that for all 4 alloys, the experimental Curie temperature θ varies from negative to positive values when the concentration increases. We can say that the term contains both magnetic and nearly magnetic (with a low value of T_K) atoms, which cannot be separated clearly. Nearly magnetic atoms follow more or less a Curie Weiss law with a negative Curie temperature $\theta \simeq -T_K$, while magnetic ones follow a Curie Weiss law with a positive θ , characteristic of ferromagnetic molecular field effects. Then, for low values of the concentration, nearly magnetic effects are dominant while for higher concentrations, magnetic effects prevail. It is clear, in this case, that there can be only one environment giving nearly magnetic impurities (7 for CuNi, 9 for RhNi). It can be seen on figure 10 that the ratio of magnetic impurities and of nearly magnetic ones increases strongly in the critical range.

3.5 GIANT MOMENTS. — From comparison between the saturation magnetization and the Curie constants, we can deduce an order of magnitude of the effective magnetic moments and of their concentrations. The result shows *giant moments*, the size of which increases according to the critical range of the alloy ($\sim 10 \mu_B$ for CuNi, $25 \mu_B$ for RhNi and VFe, $40 \mu_B$ for VNi). As already noticed for AuCo alloys, this must be

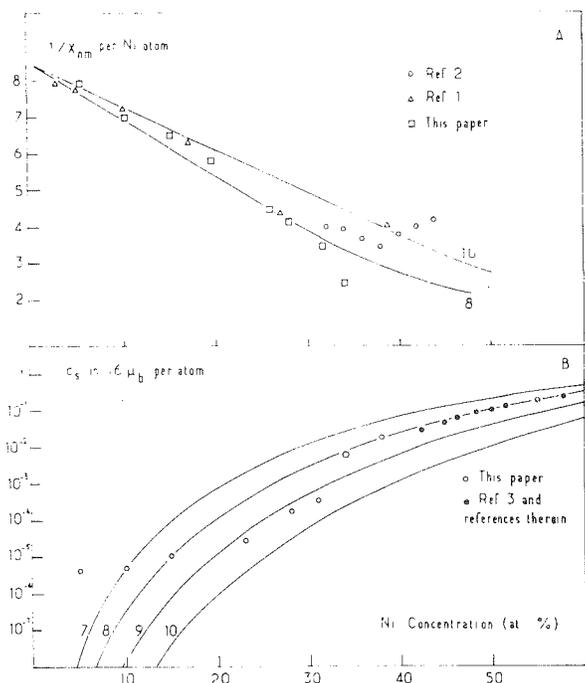


FIG. 9. — CuNi. a) Reciprocal susceptibilities of non magnetic atoms compared with theoretical curves for $n = 8$ and $n = 10$. b) Mean moment per atom compared with theoretical curves for $n = 7, 8, 9, 10$.

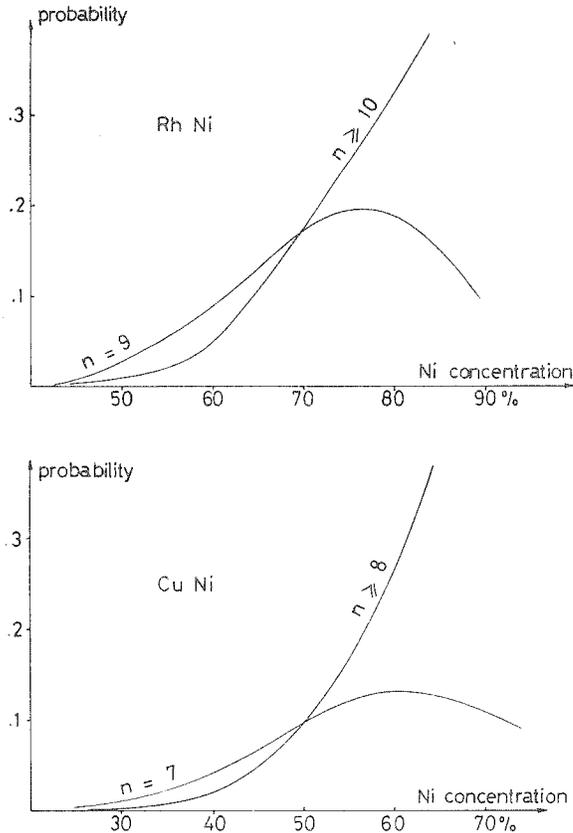


Fig. 10. — Theoretical probabilities of occurrence of nearly magnetic and magnetic sites in RhNi and CuNi, according to the *crude model*.

considered only as an order of magnitude, so that it is difficult to conclude for a given alloy whether these moments vary or not with concentration (they are experimentally found to vary in RhNi and VFe, and to be more or less constant for CuNi and VNi). We must not forget also that in our sense, nearly magnetic atoms are contained in the Curie constant and, to a certain extent, in saturation magnetization values, therefore also in giant moments.

The existence of such giant moments suggests that magnetic atoms are grouped in *clouds* within which they are strongly (probably ferromagnetically) coupled; these clouds are more or less independent in the paramagnetic range and give rise to superparamagnetism. Our *crude model* is able to account for this distribution [20] using the following argument: As the model is environment dependent, any two sites with overlapping environments have a correlation between their probabilities of being magnetic. This leads to a computation of short range order parameters between moments in a chemically random alloy, giving a good order of magnitude of the size of the mean giant moment.

Neutron diffraction experiments [21] have shown a strong variation of the diffuse elastic cross section with the wave vector \mathbf{K} , proof of an inhomogeneous distribution of magnetic moments in the alloy [22].

It is possible to evaluate the neutron experimental curve from magnetic order parameters [23]. The comparison with experiment shows the good order of magnitude, and a discrepancy of a factor 2 in width (Fig. 11). Several explanations may be given for it. Of course chemical clustering may play a significant role, but we think that a more fundamental phenomenon occurs, which must be combined with the *crude model* to obtain a realistic understanding of concentrated alloys.

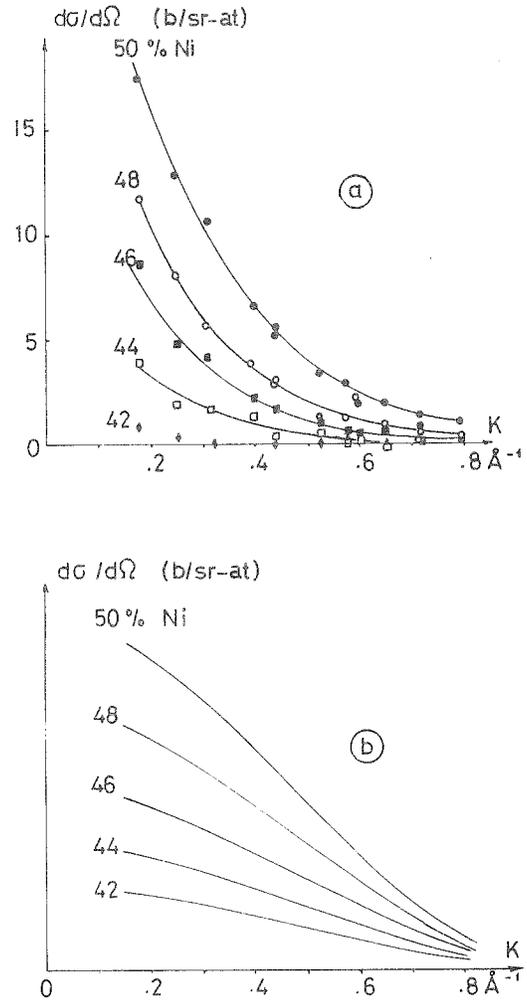


Fig. 11. — Comparison of the experimental (a) and theoretical (b) diffuse scattering cross sections for CuNi alloys.

4. **Polarization effects.** — A main thing must not be forgotten in the initial susceptibility in the critical range: The non magnetic part has a susceptibility of the order of that of Pd. The difference is that the enhanced susceptibility is not equally distributed on each site, but has different values according to the environments of atoms. This implies that some atoms are much more enhanced than Pd atoms, and can therefore be strongly polarized or even saturated in the field of neighbouring magnetic impurities. The role

of these polarizations appears more clearly in the study of ternary alloys, made of the alloy under study to which are added some impurities which are known to be magnetic (Fe) and play the role of sources of molecular fields. Systematic studies have been made on different ternary alloys : CuNiFe [24], [25], AuCoFe [9] [26], PdNiFe [27]. On these 3 alloys, the difference between the total magnetization and the part due to Fe atoms is larger than the magnetization of the corresponding iron free alloys.

In CuNiFe alloys, the supplement of magnetization is quantitatively well described in a wide range of concentration (0 to 60 % Ni) by assuming that any non magnetic Ni atom nearest neighbour of a Fe atom carries its maximum moment, while no effect occurs for other Ni atoms (of course, this is valid when Fe concentrations are high enough to assume that all Fe atoms are magnetic).

In AuCoFe alloys, the conjunction of nuclear specific heat and susceptibility measurements provides a greater amount of experimental data. To account correctly for those data, it is necessary to assume a different behavior for isolated and paired Co atoms, together with a distribution of magnetic moments deduced from the distribution of molecular field due to Fe atoms. For the concentrations used, the number of triplets is negligibly smaller than the number of Fe atoms. It is found that the magnetic moment is proportional to the concentration of Fe atoms, proving that the moments on Co atoms are nucleated by the Fe atoms. For that reason, Fe atoms are called active sites, while polarized Co atoms are called passive ones.

A similar phenomenon may be expected in binary alloys, where active atoms, having sufficiently rich an environment, can polarize to a certain extent nearly magnetic neighbours. However, this conceptually simple distinction is not yet available, and perhaps impossible to detect. Moreover, as it involves two super-imposed phenomena (apparition of magnetic moments on active sites by environment effects and polarization of other atoms by those magnetic moments) there are too much adjustable parameters so that a great variety of quantitative models may be proposed to explain equally well the available experimental results. Let us just mention some experimental facts which are better understood with the help of polarization effects.

If one tries the crude model to fit saturation magnetization data for concentrations lower than the critical range for CuNi for instance, we find that a critical number of 9 for low concentrations is more likely than 8 (Fig. 9). This can be understood if we assume that the critical number for an active site is 9 or even 10, and that it polarizes (to saturation) nearly magnetic neighbours, which become more and more numerous with increasing concentration.

Another fact is that the concentration of giant moments varies more or less as the concentration of Ni

atoms having more than 10 nearest neighbours in CuNi and 12 nearest neighbours in RhNi, suggesting [14, 19] that 10 (for CuNi) and 12 (for RhNi) are the critical number of neighbours for active sites. The extent of the polarization clouds nucleated by these sites is not clear, because the analysis of neutron experimental data was made in an oversimplified way [28]. However, the polarization phenomena increase certainly the short range order of magnetic moments, modifying in the right way our theoretical diffuse elastic cross section.

5. Order phenomena. — In disordered alloys, the magnetic order occurs progressively between randomly distributed moments as the temperature is decreased. It is therefore impossible to define accurately an order temperature as in bulk magnetic metals, and several methods are used by experimentalists to determine temperatures below which order phenomena are dominant. In a general way, these temperatures are proportional to the concentration of magnetic moments. In CuFe, they vary as c^2 , proving that the magnetic entities participating to the magnetic order are magnetic pairs of strongly coupled magnetic moments, while well above the order temperature, a superparamagnetic behavior is observed involving both magnetic and nearly magnetic pairs. In AuCo, they vary as c^3 , proving that the order occurs between triplets of magnetic moments. Well above these temperatures, the superparamagnetic behavior involves magnetic triplets and nearly magnetic pairs.

We expect the same phenomenon to occur in more concentrated alloys, the order arising from magnetic interactions between giant moments. Therefore the order temperature should be proportional to the concentration c_m of these giant moments. Unfortunately, accurate determinations of this temperature are difficult [29] and we have already said that the concentration of giant moments is nothing but an order of magnitude, so that no decisive test can be made of this assumption. The only available results [15] are rather promising for its validity.

In a general way the magnetic order is found to be of the ferromagnetic type. The reason lies in the predominance of the nearest neighbour interaction in concentrated alloys. It was justified higher by experimental arguments, but a more fundamental reason for it is the diminution of the mean free path of electrons in concentrated alloys, which shortens the range of the interaction effects.

The meaning of the term *critical concentration* is then very questionable. In VFe, the order temperature decreases with concentration without any evidence of a cutoff for a given concentration, as in CuFe or AuCo, where the experimental temperature range is the only limitation. We think that this phenomenon is general for disordered alloys, and that it is better to speak of a « critical range of concentration ».

Conclusion. — It has been shown that magnetic measurements provide a great amount of experimental data, which are sufficient to build up a model accounting for all the main features of a magnetic alloy. A great interest of magnetic measurements is a direct interpretation of the measured variables, without using intermediate theories as it is the case for resistivity, neutron or hyperfine measurements. We do not intend to neglect these methods and the original information that they can provide, but insist on the necessity in any study of a magnetic alloy to never forget the basic magnetic measurements.

We have tried also to examine critically the origin of some usual terms, as *giant moments* or *critical concentrations*, and we have shown that they are only a poor though evocative description of reality ; so it is necessary to keep in mind their self contained limitations to avoid giving to these terms an excessive meaning.

We may summarize our present knowledge of a disordered concentrated magnetic alloy by asserting that a concentrated alloy (CuNi) is nothing but a dilute alloy of active magnetic (Ni) atoms embedded in a nearly magnetic (CuNi) host, containing passive sites able to be polarized by active ones. The differences with the classical PdFe alloy are twofold :

a) The nearly magnetic CuNi host is composed of a variety of different atoms with an enhancement of susceptibility strongly varying from an atom to another instead of being constant in a Pd matrix.

Therefore, polarization effects are not so regular as in PdFe, and more difficult to analyse.

b) All the magnetic properties are governed by environment effects, which imply always a non randomness of the site having a given property. Then it can be said that the active sites are never at random, but short range ordered throughout the alloy, even in a perfect chemical disorder.

The short range order due to environment effects is probably observed on nearly magnetic impurities, with a subcritical environment. In part 3-4, we have attributed the Curie-Weiss term with a negative Curie temperature θ to nearly magnetic impurities with a characteristic temperature of $-\theta$. But the Curie constant used leads to Giant moments [14]. The explanation should lie in the presence of nearly magnetic giant moments, with a superparamagnetic behavior above their characteristic temperatures, and non magnetic at low temperatures (not participating to order). These entities are exactly the same as nearly magnetic pairs in CuFe and in AuCo. Resistivity measurements [30], [31], [32] give a good support to the presence of these nearly magnetic giant moments and this point is discussed in detail in a paper of Amamou and Loegel [33] in this conference.

We think that the next step in the understanding of concentrated alloys is a clear study of the nearly magnetic behavior, and of the clustering of nearly magnetic giant moments. This can be done by a systematic study of very low temperature and high field measurements.

References

- [1] TOURNIER, R., 13th conf. on low temperature physics, Boulder (1972).
- [2] THOLENCE, J. L. and TOURNIER, R., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 867.
- [3] THOLENCE, J. L., Thesis, University of Grenoble (1973).
- [4] HIRSHKOFF, E. C., SHANABERGER, M. R., SYMKO, O. G. and WHEATLEY, S. C., *Phys. Lett.* **34A** (1971) 397.
- [5] STAR, W. M., Thesis, University of Leiden (1971).
STAR, W. M., BASTERS, F. B., NAP, G. M., DE VROEDE, E. VAN BAARLE, *Physica* **58** (1972) 585.
- [6] SOULETIE, B., Thesis, University of Grenoble (1971).
- [7] BOUCAÏ, E., LECOANET, B., PILON, J., THOLENCE, J. L., TOURNIER, R., *Phys. Rev. B* **3** (1971) 3834.
- [8] TOURNIER, R. and BLANDIN, A., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 397.
- [9] COSTA RIBEIRO, P., Thesis, University of Grenoble (1973).
COSTA RIBEIRO, P., SOULETIE, J., THOULOZE, D., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 900.
- [10] LAPIERRE, F., Thesis, University of Grenoble (1971).
- [11] MISHRA, S., BECK, P. A. and FONER, S., *J. Phys. & Chem. Solids* **32** (1971) 1979.
MISHRA, S. and BECK, P. A., *Phys. Stat. Sol.* **a19** (1973) 267.
- [12] JACCARINO, V. and WALKER, L. R., *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 258.
- [13] CORNUT, B., PERRIER, J. P., TISSIER, B., TOURNIER, R. *J. Physique* **32** (1971) C1-746.
- [14] MUELLNER, W. C. and KOUVEL, J. S., 17th conf. on magnetism and magnetic materials, Chicago (1971).
- [15] PATAUD, P., PERRIER J. P. and TOURNIER, R., *J. Physique* **35** (1974) C4-189.
- [16] AMAMOU, A. and LOEGEL, B., To be published in *J. Phys. F* (1973).
- [17] ROBBINS, C. G., CLAUS, H., BECK, P. A., *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 1307.
- [18] ITO, Y. and AKIMITSU, J., Tech. Rpt. ISSP, A 560 (1972).
- [19] KOUVEL, J. S. and COMLY, J. B., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 598.
- [20] PERRIER, J. P., TISSIER, B., TOURNIER, R., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 313.
- [21] HICKS, T. J., RAINFORD, B., KOUVEL, J. S., LOW, G. G., COMLY, J. B., *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 531.
- [22] It must be noticed that neutron diffraction experiments do not see the giant moments, which are superparamagnetic particles, but only an inhomogeneous distribution of atomic moments from which, by a questionable analogy with PdFe, a mean giant moment has been computed.
- [23] GAUTIER, F., Magnetic neutron scattering in metals and alloys. Autrans summer school (1972).
- [24] THOLENCE, J. L., TISSIER, B., TOURNIER, R., VERGNE, R., *Solid State Commun.* **8** (1970) 201.
- [25] TISSIER, B., TOURNIER, R., Moscow int. Conf. on magn. (1973).
- [26] COSTA RIBEIRO, P., SOULETIE, J., THOULOZE, D. and TOURNIER, R., *J. Physique* **32** (1971) C1-749.
- [27] CHOUTEAU, G., TOURNIER, R. and MOLLARD, P., *J. Physique* **35** (1974) C4-185.
- [28] GARLAND, J. W. and GONIS, A., in *Magnetism in alloys* (Metallurgical Soc. of AIME), p. 127 (1972).
- [29] ROBBINS, C. G., CLAUS, H. and BECK, P. A., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 2269.
- [30] HOUGHTON, R. W., SARACHIK, M. P. and KOUVEL, J. S., *Solid State Commun.* **8** (1970) 943.
- [31] HOUGHTON, R. W., SARACHIK, M. P. and KOUVEL, J. S., *Solid State Commun.* **10** (1972) 369.
- [32] GAUTIER, F. and LOEGEL, B., *Solid State Commun.* **11** (1972) 1205.
- [33] AMAMOU, A., GAUTIER F. and LOEGEL, B., *J. Physique* **35** (1974) C4-217.

C H A P I T R E I I

PREPRECIPITATION DES Cu Co¹

1. DEFINITION DE L'OUTIL MAGNETIQUE DE MESURE

On a vu, à la fin du chapitre précédent, qu'il n'est pas possible, dans l'état actuel des connaissances, de séparer les contributions des impuretés de différents T_K . Sous réserve de ne pas y donner une signification absolue, on peut considérer l'alliage CuCo comme constitué de deux parties, en plus de la matrice :

- une partie magnétique, à faible T_K , constituée de triplets et d'amas plus importants d'atomes de cobalt portant chacun un moment de $1,7 \mu_B$ et couplés ferromagnétiquement à l'intérieur d'un amas, comme dans le cobalt massif,

- une partie non magnétique à T_K élevé, constituée d'atomes de cobalt isolés et de paires de cobalts premiers voisins isolées.

On convient de définir la partie magnétique à partir de l'aimantation σ_s , extrapolation à champ nul de la tangente à la courbe d'aimantation dans 70 kOe à $T = 1,4$ K, et la partie non magnétique à l'aide de la pente χ_F de cette tangente. Les données de susceptibilité initiale, χ_0 et \mathcal{C} , servent seulement de confirmation qualitatives d'un modèle éventuel.

Si on appelle x la concentration des atomes isolés, y celle des paires isolées et c_m celle des atomes magnétiques, ces trois quantités vérifient les relations suivantes :

$$x + 2y + c_m = c$$

$$\sigma_s = \frac{N_A}{M} \times 1,7 \mu_B \times c_m = 149,45 c_m$$

$$\chi_F = 2,10 \cdot 10^{-5} x + 9,42 \cdot 10^{-4} y ,$$

où σ_s et χ_F sont exprimés en u.e.m. par gramme, N_A est le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de l'alliage, prise égale à celle

du cuivre, ce qui est légitime pour des alliages très dilués. On pourra donc, pour chaque mesure d'aimantation, déterminer x , y et c_m en résolvant ce système.

2. ETUDE DE LA PREPRECIPITATION A L'AMBIANTE - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cet étude a porté sur sept des dix échantillons utilisés pour l'analyse de l'état désordonné. Ce sont ceux de concentration 0,1117 %, 0,2059 % (deux fois), 0,3068 %, 0,3901 %, 0,4139 % et 0,5126 %. Les échantillons ont été mesurés après des vieillissements de 22 h 30, 59 h, 152 h et 320 h à 25°C à partir de l'état de référence défini et étudié au chapitre précédent. Deux d'entre eux ont, en outre, subi un vieillissement de 1500 h à l'ambiante (2 mois).

Les échantillons ont été mesurés en susceptibilité entre 4,2 et 1,4 K, et en aimantation à 1,4 K entre 0 et 80 kOe. La figure donne deux exemples de réseaux de courbes d'aimantation et permet de voir, à la différence d'échelle près, que le vieillissement a des effets relatifs comparables sur des alliages de concentrations différentes. Ceci est vrai pour tous les échantillons mesurés.

Sur les figures 1 et 2, on reporte σ_s et χ_F , une fois retranchée la contribution de la matrice de cuivre, tandis que les figures 3 et 4 représentent \mathcal{E} et χ_o tirés des mesures de susceptibilité.

La première chose que l'on remarque sur ces courbes est que chaque alliage a sa propre "personnalité" et présente une cinétique de vieillissement qui lui est propre. Ceci vient corroborer l'hypothèse émise au paragraphe 4 du chapitre précédent sur l'insuffisance du traitement d'homogénéisation subi pour obtenir l'état de référence. Chaque échantillon conserve une certaine mémoire des traitements antérieurs, qui influence sa cinétique de précipitation. En particulier, les deux échantillons qui avaient le plus précipité auparavant (0,4139 % et 0,5126 %) ont un départ plus rapide, comme s'ils

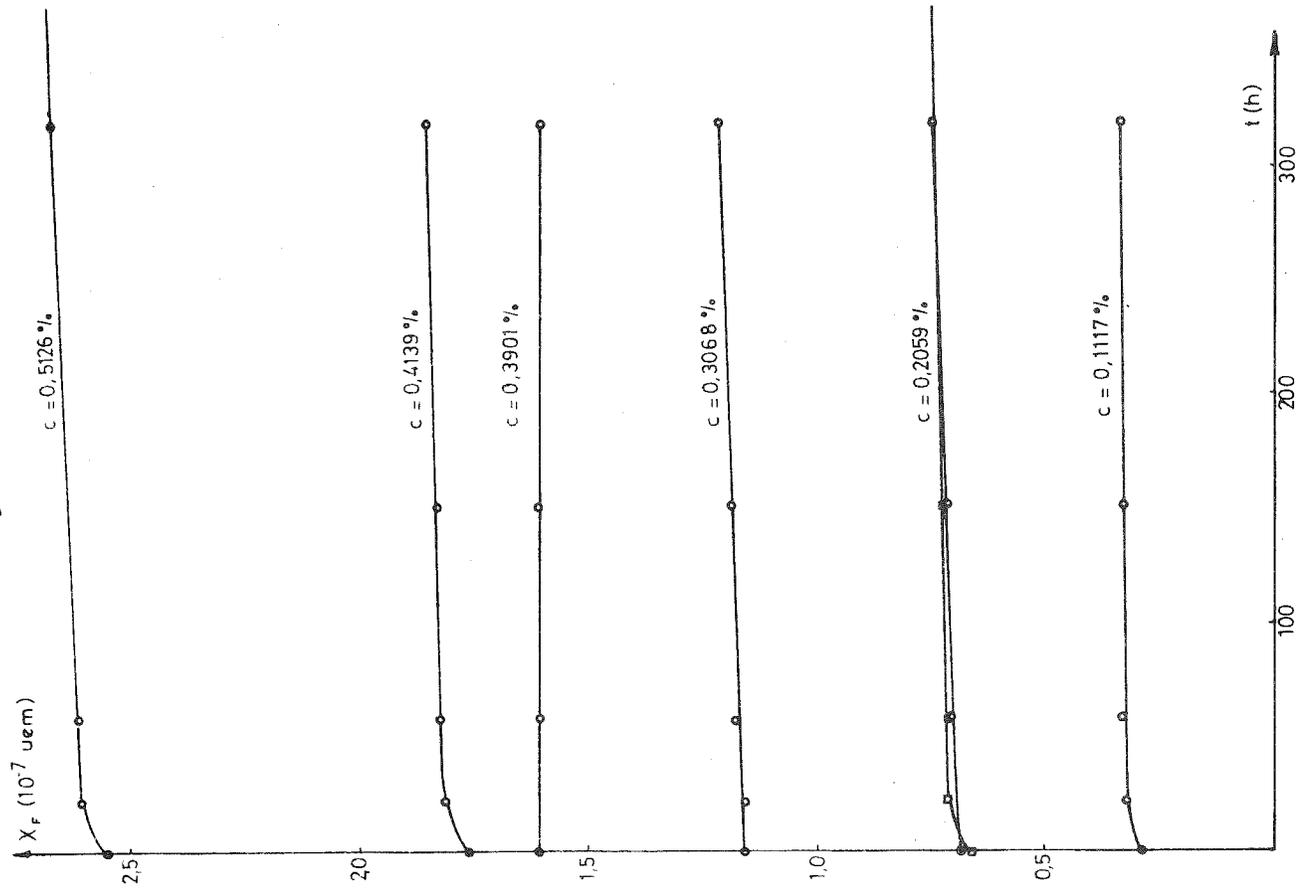


Figure 2

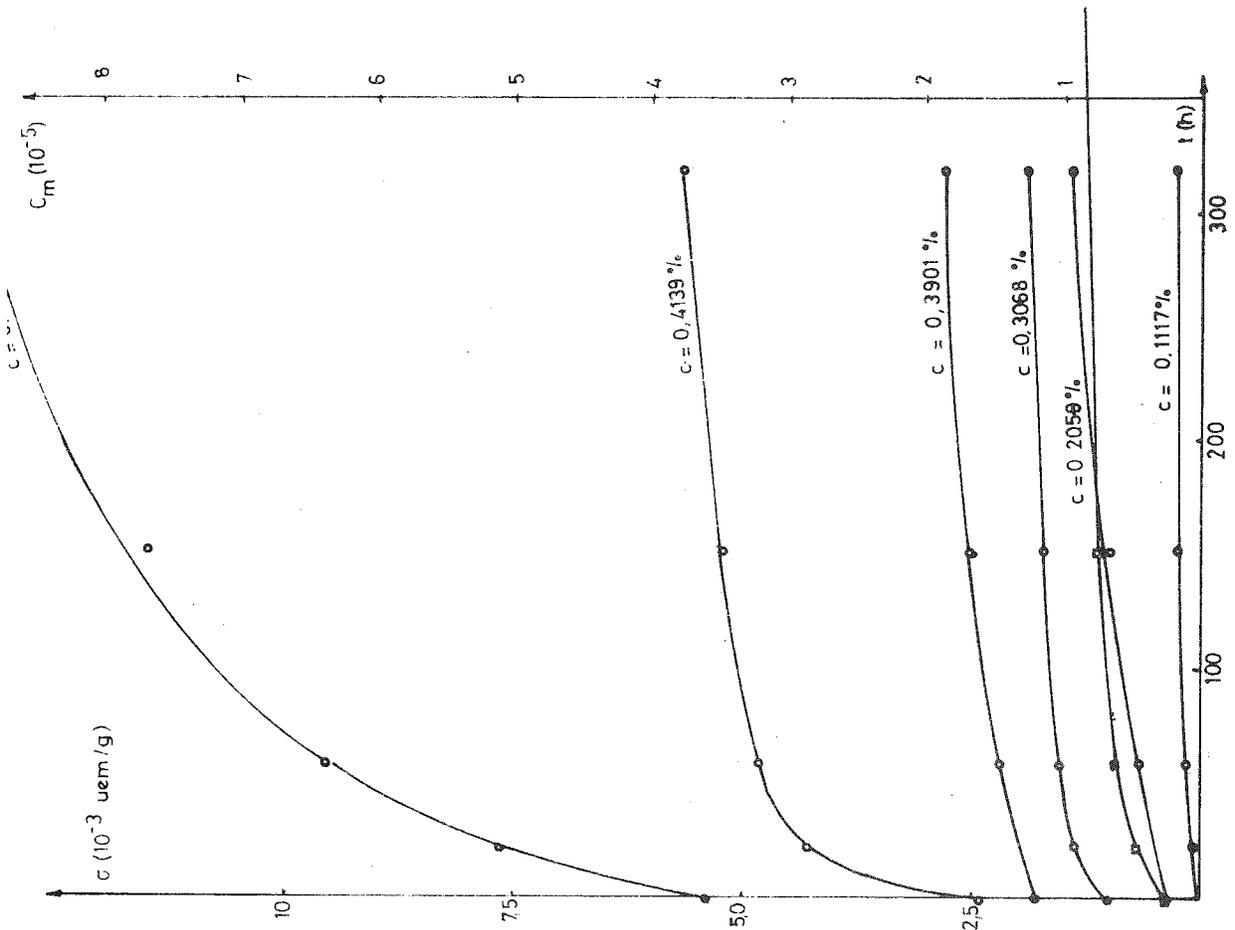


Figure 1

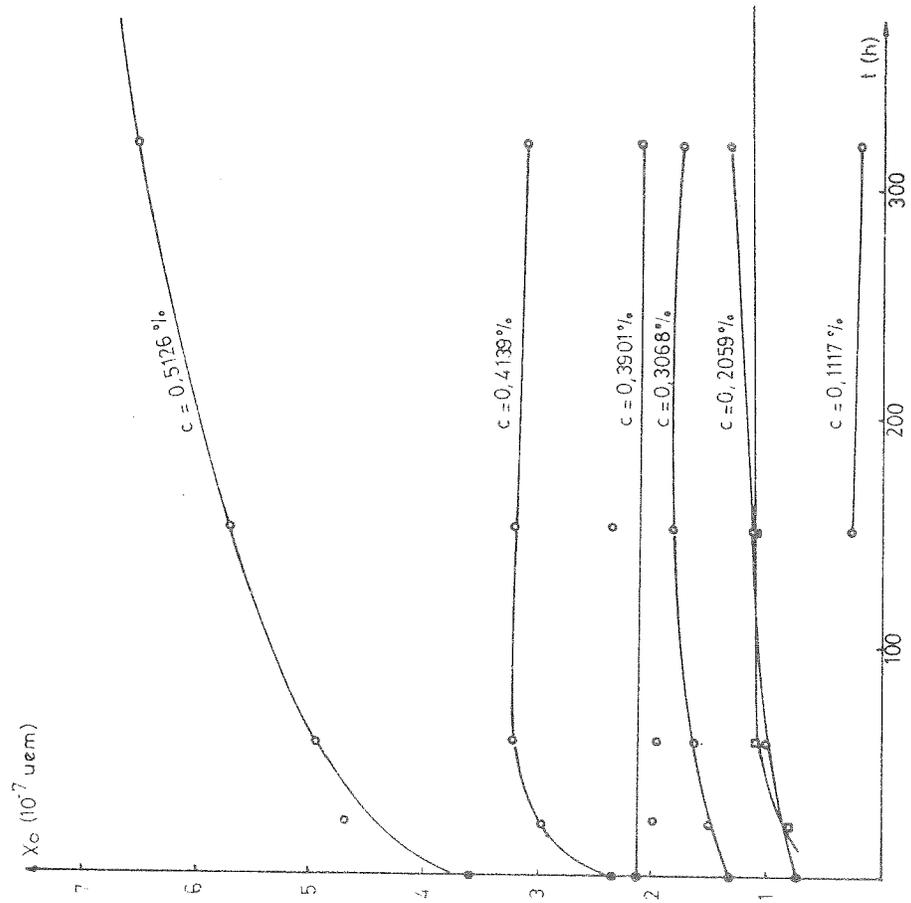


Figure 3

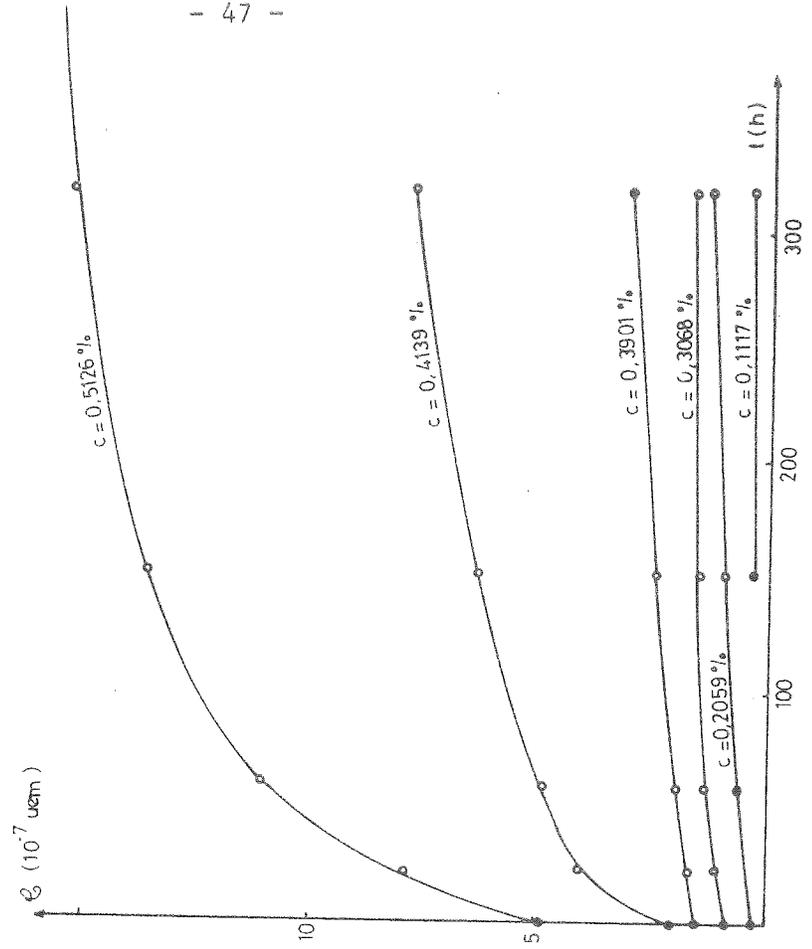


Figure 4

savaient déjà faire. Cette constatation est évidemment regrettable car elle restreint fortement l'exploitation quantitative des résultats expérimentaux. L'examen des courbes permet pourtant de dégager des constatations globales :

- La partie non magnétique varie peu au cours du temps, alors que la partie magnétique varie très nettement.

- Pour tous les échantillons mesurés, la variation relative de la partie magnétique est du même ordre de grandeur sur 320 h (facteur 2 à 3, sans variation significative avec la concentration).

- Il semble qu'on détecte deux régimes distincts sur les courbes, un régime avec une constante de temps de l'ordre de 15 h et un régime sensiblement linéaire, caractérisé par une constante de temps beaucoup plus longue.

3. DEPOUILLEMENT ET ANALYSE DES RESULTATS

Il s'agit maintenant de tirer parti des observations précédentes. Il n'y a pas lieu de s'étonner de l'influence plus grande de la pré-précipitation sur la partie magnétique que sur la partie non magnétique. Il suffit pour s'en convaincre d'évaluer les ordres de grandeurs dans un alliage désordonné. Pour une concentration de 0,5 %, le modèle retenu donne la répartition suivante des atomes de cobalt :

94,16 % sont isolés
5,48 % appartiennent à des paires
0,36 % sont magnétiques.

On voit qu'une variation d'un facteur 3 de la partie magnétique diminue de 1 % environ la partie non magnétique. Cependant, χ_F augmente avec le temps, ce qui veut dire que le nombre de paires augmente au détriment des isolés. Il est possible, compte tenu des relations du paragraphe 1, d'obtenir l'évolution de y , représentée sur la figure 5. On constate que y a une croissance linéaire avec le temps, sauf en début de vieillissement, mais que cette croissance diffère d'un ordre

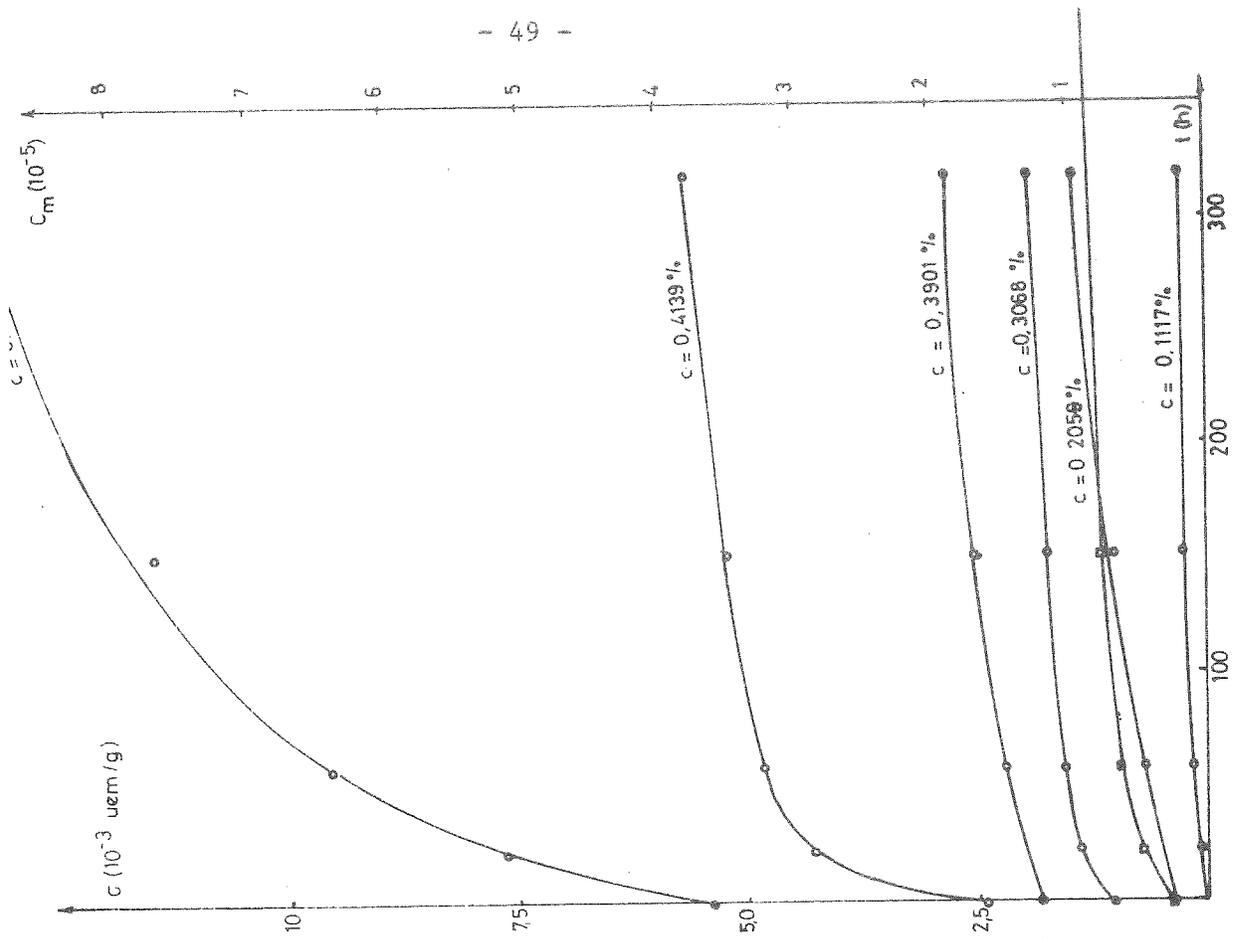


Figure 1

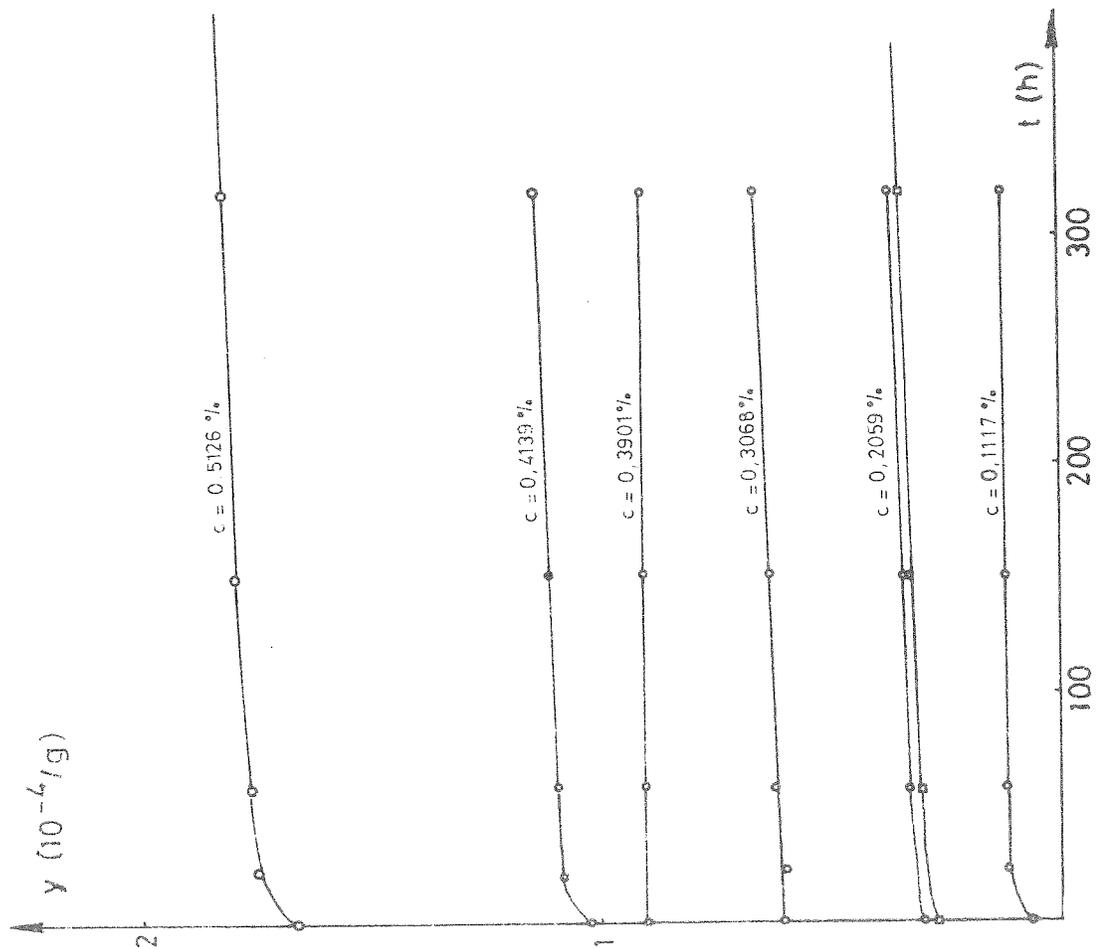


Figure 5

de grandeur de celle de c_m . On peut avancer comme explication possible que les paires créées par réunion de deux isolés sont en partie ré-investies dans la construction des triplets ou autres groupes plus importants d'atomes magnétiques. Cependant, il y a toujours beaucoup plus de paires que d'atomes magnétiques et cette explication ne peut avoir valeur quantitative. On est alors conduit à admettre que les cobalt ont une tendance plus forte à se regrouper en triplets et autres amas magnétiques qu'en paires.

La similitude des courbes de vieillissement à l'ambiante pour des concentrations différentes peut s'interpréter de la manière suivante : Dans un alliage dilué, le nombre d'atomes magnétiques est essentiellement proportionnel à c^3 , dans la mesure où la majeure partie des amas sont des triplets. Pour créer de nouveaux triplets, il faut réunir ensemble trois atomes de cobalt. On obtient le taux de production au départ en multipliant le nombre de configurations de trois atomes susceptibles de "réagir" par la probabilité $\frac{dp}{dt}$ que la "réaction" ait lieu pendant le temps dt . Le nombre de configurations est évidemment proportionnel à c^3 , et on a donc :

$$\left. \frac{dc_m}{dt} \right|_{t=0} = \beta c^3 \frac{dp}{dt} .$$

Comme c_m est lui aussi proportionnel à c^3 , celà s'écrit :

$$\frac{1}{c_m} \left. \frac{dc_m}{dt} \right|_{t=0} \sim \frac{dp}{dt} .$$

Donc, la similitude des courbes de vieillissement qui implique des accroissements relatifs égaux de c_m revient à dire que $\frac{dp}{dt}$ est une constante, c'est-à-dire que la cinétique de la pré-précipitation ne dépend pas de la concentration, tous les alliages vieillissant de la même façon.

Cette conclusion permet d'expliquer une constatation faite par Tissier et Tournier notamment² qui trouvent, sur une série d'échantillons ayant subi le même recuit d'homogénéisation, une loi

en c^3 , bien que le terme en c^3 ait un coefficient différent suivant le recuit effectué. Si on admet qu'au cours d'une même trempe, les échantillons ont précipité pendant le même temps t , l'aimantation mesurée est en fait :

$$c_m^* = \alpha c^3 + \left. \frac{\partial c_m}{\partial t} \right|_{t=0} \Delta t = (\alpha + \beta \frac{dp}{dt} \Delta t) c^3 .$$

La constance de $\frac{dp}{dt}$ sauvegarde la variation en c^3 de c_m^* , bien que l'alliage ne soit plus désordonné.

L'étude comparée des constantes de Curie mesurées et des aimantations pour avoir un ordre de grandeur du moment moyen ne montre pas de variation significative de celui-ci au cours des vieillissements. Il semble donc raisonnable de considérer que la plus grande partie des atomes magnétiques reste regroupée en triplets. Un raisonnement analogue à celui fait précédemment permettrait de montrer que l'augmentation relative du nombre de groupes de n est elle aussi constante, pourvu que le $\frac{dp}{dt}$ qui leur est attaché soit constant. Donc, si dans l'alliage désordonné, le nombre de triplets est prépondérant pour les atomes magnétiques, il le reste dans tout le début de la pré-précipitation, qui est le domaine étudié.

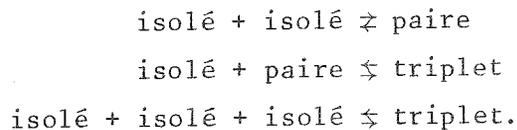
Enfin, si l'impression de deux régimes distincts n'est pas une illusion, elle pourrait s'interpréter de la manière suivante : Au début de la précipitation, il y a dans l'alliage désordonné, outre les triplets et les paires déjà existants, un certain nombre de paires et de triplets potentiels, qui peuvent par le saut d'un seul atome créer une paire ou un triplet. Le premier régime correspondrait à ce processus de création. Une fois ces amas créés, la précipitation ne peut continuer que par apport d'autres atomes isolés situés plus loin, dont le taux est contrôlé par la vitesse de diffusion qui est très lente à la température ambiante et expliquerait le second régime. Le premier régime serait particulièrement actif pour des échantillons ayant fortement précipité avant le recuit d'homogénéisation, les triplets potentiels étant alors très nombreux comme souvenirs d'anciens triplets insuffisamment démantelés.

4. UN MODELE SIMPLE POUR LE DEBUT DE LA SEGREGATION

Les considérations développées précédemment permettent de proposer un schéma du démarrage de la ségrégation fondé sur les principes suivants :

- Seuls les atomes individuels peuvent se déplacer. Les amas ne peuvent se déplacer en bloc. Le déplacement des atomes est restreint à des sauts sur des sites proches voisins.
- Dans un alliage dilué, seuls existent des atomes isolés, des paires et des triplets (ce qui revient à négliger tous les termes en c d'ordre supérieur à 3 dans les calculs).
- Les groupements d'atomes susceptibles de donner naissance à une paire ou à un triplet sont supposés isolés les uns des autres pour pouvoir être traités indépendamment.

Dans cette mesure, on peut décrire la pré-précipitation à l'aide des schémas réactionnels suivants, réalisés par un seul saut.



Dire que le système évolue vers un état précipité signifie qu'au départ les réactions de gauche à droite se produisent plus souvent qu'en sens inverse, c'est-à-dire que chaque réaction présente une asymétrie. Si on suppose que la probabilité de saut d'un isolé est p , ce sera la probabilité d'une quelconque des réactions de gauche à droite. La réaction de désintégration d'une paire se produit avec la probabilité ap , le nombre a étant nécessairement compris entre 0 et 1 (0 pour une précipitation totale et 1 pour l'état désordonné). Je l'appelle asymétrie de la première réaction et définis de même celle de la 2ème et de la 3ème.

Je me propose maintenant de dénombrer les paires potentielles,

c'est-à-dire de groupes de deux atomes susceptibles de donner par un seul saut une paire, et les triplets potentiels, c'est-à-dire le nombre de groupes de trois atomes susceptibles de donner par un seul saut un triplet. Par la suite, j'essaierai de discuter le début de l'évolution de la concentration des paires et des triplets avec le temps.

5. DENOMBREMENT DES CONFIGURATIONS

Réactions de formation des paires : Pour que deux atomes forment une paire potentielle, ils doivent être en position de 2ème, 3ème ou 4ème voisins.

- S'ils sont en 2ème voisins ($3N$ possibilités sur un alliage de N atomes), il y a 8 possibilités de saut qui peuvent donner une paire, chacun des atomes pouvant venir sur un des quatre sites premiers voisins communs.

- S'ils sont 3ème voisins ($12N$ possibilités, il y a 4 possibilités constructives, chaque atome pouvant venir sur un des deux sites premiers voisins communs.

- S'ils sont 4ème voisins ($6N$ possibilités), il y a 2 possibilités constructives, chaque atome pouvant occuper le premier voisin commun.

- Ce dénombrement peut également se faire en considérant la réaction inverse de dissociation d'une paire en deux atomes de cobalt seconds, troisièmes ou quatrièmes voisins. On obtient bien évidemment le même résultat.

Réactions de formation des triplets : Trois atomes forment un triplet potentiel si ce sont une paire et un isolé au moins 4ème voisin d'un des atomes de la paire ou trois isolés suffisamment voisins.

Le dénombrement des configurations est rigoureusement le

même que pour les paires potentielles. Il est simplement un peu plus long et donne dix types différents composés d'une paire et d'un isolé et trois types différents composés de trois atomes isolés qui sont regroupés ci-dessous suivant leur nombre de sauts constructifs.

Nombre de sauts	1	2	3	4	5	8
Multiplicité	84N	120N	44N	72N	24N	24N

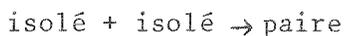
Seuls les triplets potentiels avec trois sauts constructifs sont composés de trois isolés, les autres sont du type paire + isolé.

Il faut remarquer un abus de langage dans ce paragraphe où on n'a jamais envisagé de paire ou d'isolé au sens où on les utilise dans l'analyse du CuCo, mais simplement des sites individuels (pas nécessairement isolés) et des couples de sites voisins. Ce langage reste valable dans la mesure où les amas potentiels de trois atomes de cobalt sont suffisamment rares pour être considérés comme isolés du reste. C'est le sens de la troisième hypothèse formulée au paragraphe 4.

6. PROBABILITE DES REACTIONS DANS L'ALLIAGE TOTALEMENT DESORDONNE

Le dénombrement précédent, avec toutes ses limitations, peut être utilisé pour obtenir un ordre de grandeur de la manière dont commence l'augmentation du nombre de paires et de triplets à partir d'un alliage désordonné. Dans un tel alliage en effet, on peut évaluer exactement la concentration des paires potentielles et des triplets potentiels, et calculer ensuite $\frac{dy}{dt}\Big|_{t=0}$ et $\frac{dc_m}{dt}\Big|_{t=0}$.

Chaque paire potentielle de sites a une probabilité c^2 d'être occupée par deux atomes de cobalt. Le nombre total de sauts constructifs pouvant donner lieu à la réaction



est alors égal à $Nc^2(3 \times 8 + 12 \times 4 + 6 \times 2) = 84Nc^2$, et la probabilité que cette réaction ait lieu pendant le temps dt étant pdt , le taux d'accroissement des paires dû à cette réaction s'écrit :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = \frac{84Nc^2 p}{6Nc^2} = 14p.$$

La réaction inverse, destructrice de paires, peut se produire avec 14 sauts différents à partir d'une paire ; la probabilité d'un saut étant donnée par $a_1 p$ (a_1 étant l'asymétrie de la première réaction envisagée), on obtient pour cette réaction le taux d'accroissement des paires :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = - 14 a_1 p .$$

Il peut également disparaître des paires au cours de la réaction :

isolé + paire \rightarrow triplet .

Le nombre total de sauts constructifs pouvant donner lieu à cette réaction est égal à $Nc^3(84 \times 1 + 120 \times 2 + 72 \times 4 + 24 \times 5 + 24 \times 8) = 924Nc^3$, ce qui donne comme taux d'accroissement des paires et des triplets :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = - \frac{924 Nc^3 p}{6Nc^2} = - 154cp$$

$$\frac{1}{c_m} \frac{dc_m}{dt} = \frac{924Nc^3 p}{50Nc^3} = 18,48p.$$

Si on affecte à la réaction inverse l'asymétrie a_2 , on obtient facilement pour cette réaction les taux d'accroissement :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = 154a_2 cp$$

$$\frac{1}{c_m} \frac{dc_m}{dt} = - 18,48a_2 p.$$

Enfin, la dernière réaction, étudiée dans les deux sens, avec l'asy-

métrie a_3 donne comme résultat global :

$$\frac{1}{c_m} \frac{dc_m}{dt} = 2,64(1-a_3)p .$$

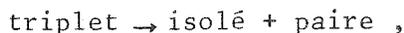
Lorsqu'on regroupe les résultats partiels, on obtient comme bilan global :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = 14(1-a_1)p - 154(1-a_2)cp$$

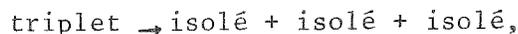
$$\frac{1}{c_m} \frac{dc_m}{dt} = (21,12 - 18,48a_2 - 2,64a_3)p .$$

7. DISCUSSION DES RESULTATS

Jusqu'à présent, on a considéré les asymétries comme des paramètres abstraits. On peut dire que l'asymétrie a_1 décrit la difficulté qu'a un atome d'une paire à briser l'énergie de liaison qui l'attache à son voisin. Si on considère que l'énergie des atomes de cobalt se réduit à des interactions de premiers voisins, l'énergie d'un triplet sera deux fois l'énergie d'une paire pour des triplets plats, à 120 ou rectangles (il y en a 42N) ou trois fois pour des triplets équilatéraux (il y en a 8N), soit une énergie moyenne de 2,16 fois celle d'une paire. Au cours de la réaction



l'atome qui saute a donc à vaincre une énergie moyenne de 1,16 fois celle d'une paire, donc l'asymétrie a_2 doit être du même ordre que a_1 . Dans le cas de la réaction



l'atome qui saute doit briser deux liaisons de paires et a_3 est notablement plus faible que a_1 et a_2 .

Avec ces considérations, on peut voir que l'augmentation relative

du nombre de paires est du même ordre de grandeur que celle des triplets, quoiqu'un peu plus faible. Dans le cas d'une ségrégation totale, il y a un facteur $\frac{2}{3}$ entre les deux. Ceci n'est pas conforme à ce que l'on observe, au moins si l'on admet que le taux de variation initial est représentatif de la variation totale des grandeurs y et c_m . Il semble donc probable que l'asymétrie a_1 des paires est beaucoup plus proche de 1 que celle des triplets, ce qui revient à dire que l'énergie des triplets qui préside à la ségrégation n'a pas une origine uniquement chimique, et que l'énergie magnétique joue un rôle moteur.

8. PERSPECTIVES

Il est tentant d'utiliser les calculs configurationnels du paragraphe 4 pour avoir une idée de l'évolution des concentrations x , y et c_m en atomes isolés, en paires isolées et en atomes magnétiques au cours du temps, au moins dans les premiers stades de la préprécipitation. La principale difficulté réside dans l'évaluation du nombre de paires et de triplets potentiels en fonction du nombre d'atomes isolés, de paires et de triplets effectifs existant dans l'alliage à un instant donné.

L'idée la plus naturelle est de considérer que chaque paire potentielle de sites a la probabilité x^2 d'être occupée par deux atomes de cobalt isolés. De la même façon, les triplets potentiels ont les probabilités x^3 et xy d'être occupés respectivement par trois isolés ou deux isolés et une paire. On peut alors réécrire les équations du paragraphe 6 pour chacune des trois réactions : On obtient :

. Pour la première réaction (formation et séparation des paires)

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = (-168 x^2 + 28 y a_1)p \\ \frac{dy}{dt} = (84 x^2 - 14 y a_1)p \end{cases}$$

. Pour la seconde réaction (isolé + paire \rightleftharpoons triplet)

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = (-154 xy + 6,16 c_m a_2)p \\ \frac{dy}{dt} = (-154 xy + 6,16 c_m a_2)p \\ \frac{dc_m}{dt} = (462 xy - 18,48 c_m a_2)p. \end{cases}$$

. Pour la dernière réaction

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = (-396 x^3 + 2,64 c_m a_3)p \\ \frac{dc_m}{dt} = (396 x^3 - 2,64 c_m a_3)p \end{cases}$$

et la réunion des trois réactions fournit un système différentiel susceptible de décrire les comportements de $x(t)$, $y(t)$ et $c_m(t)$. Ce système doit toutefois être modifié pour être utilisé car il ne conduit pas à l'état désordonné lorsqu'on pose $a_1 = a_2 = a_3 = 1$, même si on se borne au troisième ordre en c , conformément aux hypothèses faites au début du paragraphe 4. En effet, dans l'alliage désordonné, $x = c(1-c)^{12}$, et $y = 6 c^2(1-c)^{18}$, ce qui conduit à :

$$\frac{dx}{dt} = 1008 c^3 + \dots$$

$$\frac{dy}{dt} = -504 c^3 + \dots$$

L'explication réside dans le fait que les atomes de cobalt isolés ne sont pas répartis au hasard, comme on le montre au chapitre suivant, leurs environnements étant corrélés. Un dénombrement plus détaillé montre que leur probabilité d'occuper une paire potentielle est supérieure à x^2 et qu'on peut corriger les relations différentielles relatives à la première réaction sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = (-168 \frac{x^2}{(1-c)^6} + 28 y a_1)p$$

$$\frac{dy}{dt} = (84 \frac{x^2}{(1-c)^6} + 14 y a_1)p .$$

On obtient ainsi un système compatible au 3ème ordre en c avec l'hypothèse de l'alliage désordonné. On peut en améliorer la précision par des considérations analogues sur la corrélation des isolés et des paires isolées constituant les triplets potentiels. Finalement, on obtient de bons ordres de grandeur avec le système suivant :

$$\frac{dx}{dt} = \left[-\frac{168 x^2}{(1-c)^6} + 28 y a_1 - \frac{154 xy}{(1-c)^6} + 6,16 c_m a_2 - \frac{396 x^3}{(1-c)^{12}} + 2,64 c_m a_3 \right] p$$

$$\frac{dy}{dt} = \left[\frac{84 x^2}{(1-c)^6} - 14 y a_1 - \frac{154 xy}{(1-c)^6} + 6,16 c_m a_2 \right] p$$

$$\frac{dz}{dt} = \left[\frac{462 xy}{(1-c)^6} - 18,48 c_m a_2 + \frac{396 x^3}{(1-c)^{12}} - 2,64 c_m a_3 \right] p.$$

On a reporté sur la figure 6 l'évolution calculée de y et c_m avec le temps en unités arbitraires, à partir de l'état désordonné pour un alliage à 0,5 % de cobalt, avec $a_1 = a_2 = a_3$. Il est clair que seul est intéressant le début de la courbe, le modèle utilisé est inadéquat à traiter la précipitation. Toutefois, on peut dire que l'asymétrie des triplets doit être voisine de 0 pour obtenir une limite raisonnable quand $t \rightarrow \infty$.

Si on se borne au début des courbes $a = 0$ ou $0,2$, on constate qu'une variation relative d'un facteur 2 ou 3 est décrite par une variation sensiblement linéaire, ce qui n'est pas ce qu'on observe. La discussion détaillée des raisons est impossible pour l'instant, compte tenu de la "personnalisation" des courbes expérimentales. On peut cependant avancer que l'hypothèse à remettre en question est celle qui consiste à attribuer aux paires potentielles et aux triplets potentiels les probabilités x^2 , xy et x^3 , ce qui revient à supposer que l'alliage se réhomogénéise après chaque nouvelle création d'amas. En d'autres termes, une paire nouvellement formée aurait la même probabilité qu'une "vieille" de constituer un triplet potentiel, ce qui est inexact car son environnement est plus pauvre que ne le prévoit la statistique. La réhomogénéisation de la distribution des isolés est contrôlée par la diffusion des atomes, qui est très lente à l'ambiante. On peut

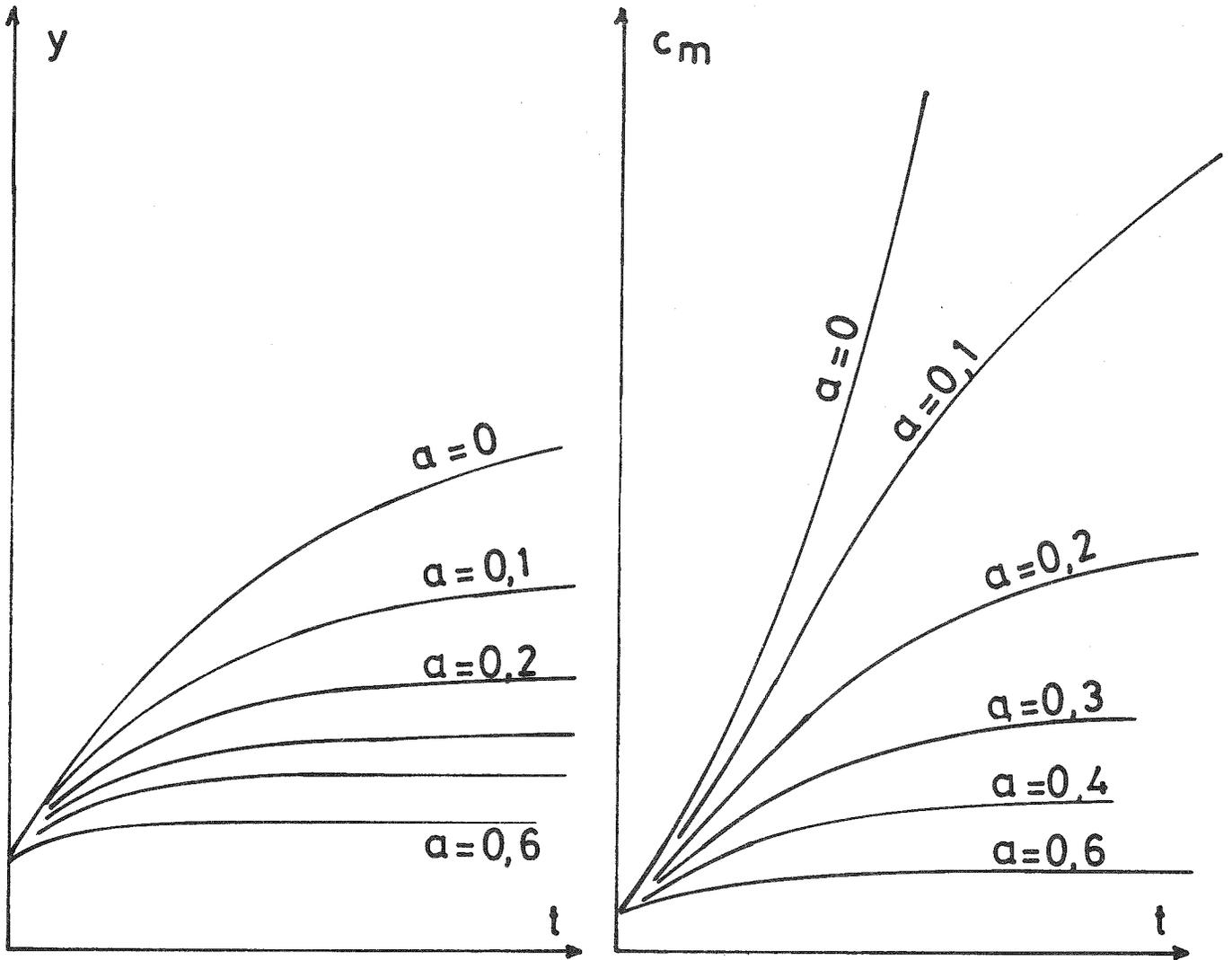


Figure 6 : Evolution calculée de la concentration y des paires et c_m des atomes magnétiques.

alors envisager un autre processus, où seuls les amas potentiels existant initialement se réalisent, avec une constante de temps définie par p , probabilité d'un seul saut, et expliquant le départ des courbes expérimentales. Le modèle proposé serait alors applicable, mais avec une constante de temps beaucoup plus longue, liée au nombre moyen de sauts que doit faire un atome isolé pour venir au voisinage d'un autre isolé ou d'une paire, et pourrait expliquer la partie finale observée des courbes expérimentales.

Il est clair que seules de nouvelles mesures sur des alliages sans histoire peuvent faire progresser la connaissance que l'on a de la germination des amas et de sa cinétique. Ces mesures sont en projet sur des alliages fabriqués par pulvérisation cathodique et les résultats préliminaires obtenus semblent confirmer l'existence de deux régimes, un départ exponentiel se raccordant à une variation linéaire. Il est impossible d'en dire plus pour l'instant.

Références

- 1 - Ce travail a été en partie exécuté dans le cadre d'un contrat DGRST, en collaboration avec B. Tissier.
- 2 - Référence 1 au chapitre 1.

INTRODUCTION aux CHAPITRES III, IV et V

Etant donné un alliage binaire AB, de concentration c en atomes A, on peut décrire l'environnement d'un site par la donnée des P_i atomes A qui occupent les Z_i sites i^e voisins de ce site. On appellera ainsi p_o le nombre d'atomes (s!) A (1 ou 0) qui occupe (nt!) le site en question.

Toutes les fois qu'une propriété y dépend de manière isotrope de l'environnement, cette description est suffisante. Si, de plus, elle ne dépend que de la nature des atomes qui le composent, on peut la décrire par une fonction donnée des p_i

$$y = f(p_o, p_1, \dots, p_\alpha).$$

On se propose de déterminer la distribution de telles propriétés sur les sites de l'alliage, et en particulier leur loi de probabilité sur un site et leurs corrélations éventuelles sur deux sites voisins. Il est clair que si les environnements des deux sites en question se recouvrent, ils ne sont pas indépendants, ce qui entraîne nécessairement une corrélation entre les propriétés.

On définit alors les quantités suivantes :

$$P(p_o, p_1, \dots, p_\alpha),$$

probabilité qu'un site quelconque ait l'environnement $p_o, p_1, \dots, p_\alpha$, c'est-à-dire qu'il soit occupé par p_o atome A et ait dans sa i^e couche p_i atomes A parmi les Z_i sites qui la composent,

$$P_n(p_o, p_1, \dots, p_\alpha, q_o, q_1, \dots, q_\beta),$$

probabilité que deux sites quelconques n^e voisins aient conjointement

les environnements $p_0, p_1, \dots, p_\alpha$ et q_0, q_1, \dots, q_β .

La connaissance de ces lois de probabilité, ainsi que l'expression des propriétés en fonction de l'environnement, permet le calcul de toutes les corrélations à deux sites. Par exemple, si y et z sont deux propriétés dépendant de l'environnement suivant les lois :

$$y = f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) \quad z = g(q_0, q_1, \dots, q_\beta),$$

on peut calculer :

$$\bar{y} = \sum_{p_0 \dots p_\alpha} f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) P(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$$

$$\bar{z} = \sum_{q_0 \dots q_\beta} g(q_0, q_1, \dots, q_\beta) P(q_0, q_1, \dots, q_\beta)$$

$$\overline{y_0 z_n} = \sum_{\substack{p_0 \dots p_\alpha \\ q_0 \dots q_\beta}} f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) g(q_0, q_1, \dots, q_\beta) P_n(p_0, p_1, \dots, p_\alpha, q_0, q_1, \dots, q_\beta).$$

la dernière expression étant la moyenne du produit de la valeur de y sur un site quelconque par celle de z sur un site quelconque n^e voisin.

Dans une première partie (chapitre III), on s'intéresse au calcul des lois de probabilité $P(p_0, \dots, p_\alpha)$ et des lois de probabilité conjointes $P_n(p_0, \dots, p_\alpha, q_0, \dots, q_\beta)$. Le calcul est faisable complètement dans le cas d'un alliage désordonné, et on donne les formules générales ainsi que leurs expressions dans quelques cas simples. Si l'alliage n'est pas totalement désordonné et présente soit de l'ordre à courte distance, soit de la ségrégation, les calculs ne peuvent se faire que de manière approchée. On discute les méthodes d'approximations ainsi que leur domaine de validité dans la suite du chapitre.

Dans une seconde partie (chapitre IV), on applique les calculs probabilistes précédents à la diffusion diffuse des neutrons dans le cas où le moment porté par un site est décrit par un modèle

dépendant de l'environnement. Les résultats sont explicités dans deux cas simples, le modèle linéaire et celui de Jaccarino-Walker. On montre en particulier dans ce dernier cas que la relation entre la section efficace magnétique à $k = 0$ et la dérivée de l'aimantation par rapport à la concentration n'est pas valable. On discute ensuite brièvement la possibilité des calculs en présence d'ordre à courte distance.

Dans la troisième partie (chapitre V), on construit un modèle susceptible de décrire le comportement magnétique de l'alliage CuNi. Dans la mesure où le modèle local est bien décrit par un modèle de Jaccarino et Walker, on peut calculer les courbes de diffusion diffuse des neutrons et les comparer à l'expérience. L'extension du modèle à d'autres alliages concentrés est ensuite brièvement décrite.

CHAPITRE III

CALCUL DES LOIS DE PROBABILITE

1. LA LOI DE PROBABILITE $P(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$

Dans le cas d'un alliage totalement désordonné, la présence d'un atome A sur un site n'est pas corrélée à celle de ses voisins, ce qui permet de dire que les variables aléatoires $p_0, p_1, \dots, p_\alpha$, nombre d'atomes A sur les couches de voisins d'ordre 0, 1, \dots, α sont indépendantes et que, sur chaque couche, elles sont régies par une loi binomiale :

$$C_{Z_i}^{p_i} c^{p_i} (1-c)^{Z_i-p_i}$$

où Z_i est le nombre total de sites sur la couche de i^e voisins, et c la concentration en atomes A.

La loi de probabilité $P(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$ est simplement le produit des lois de probabilité des différents p_i , c'est-à-dire :

$$P(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) = \prod_i C_{Z_i}^{p_i} c^{p_i} (1-c)^{Z_i-p_i},$$

en particulier, les deux cas les plus simples s'écrivent :

$$P(p_0) = c^{p_0} (1-c)^{1-p_0}$$

$$P(p_0, p_1) = C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+p_0} (1-c)^{Z_1+1-p_1-p_0}.$$

2. LA LOI DE PROBABILITE CONJOINTE DES PREMIERS VOISINS

Avant d'établir la loi $P_n(p_0, p_1, \dots, p_\alpha, q_0, q_1, \dots, q_\beta)$, il est préférable de donner les principes du calcul sur un cas simple : étant donnés deux sites n^e voisins ayant respectivement p et q premiers voisins A, on se propose de calculer la loi de probabilité conjointe $\omega_n(p, q)$ des deux variables aléatoires p et q . On appelle m le nombre de sites communs aux deux voisinages et k le nombre d'atomes A parmi ces m sites. La dépendance en n de cette probabilité est assurée

par m , qui est d'autant plus petit que n est plus grand.

La probabilité que le premier site ait p premiers voisins A est :

$$\omega(p) = C_{Z_1}^p c^p (1-c)^{Z_1-p} .$$

Sachant que le premier site a p premiers voisins A, la loi de probabilité $f(k)$ de k est donnée par la loi hypergéométrique :

$$f(k) = \frac{C_m^k C_{Z_1-m}^{p-k}}{C_{Z_1}^p} .$$

Pour que le second site ait q atomes A parmi ses Z_1 voisins, sachant qu'il en a k parmi les m sites communs, il faut qu'il en ait $q-k$ parmi les Z_1-m sites restants, soit une probabilité égale à :

$$C_{Z_1-m}^{q-k} c^{q-k} (1-c)^{Z_1-m-q+k} .$$

S'il y a k atomes A parmi les m sites communs, la probabilité recherchée est le produit de ces trois expressions. Pour obtenir la loi de probabilité conjointe des variables p et q , quel que soit k , il suffit de sommer ce produit pour toutes les valeurs possibles de k :

$$\omega_n(p,q) = \sum_{k=0}^m C_m^k C_{Z_1-m}^{p-k} C_{Z_2-m}^{q-k} c^{p+q-k} (1-c)^{2Z_1-m-p-q+k} .$$

Bien entendu, conformément à l'énoncé du problème, on trouve une loi symétrique en p et q .

Si l'on étudie cette loi de probabilité, on constate que les lois marginales en p et q sont simplement la loi ω citée en début de paragraphe, de sorte que :

$$\bar{p} = \bar{q} = Z_1 c$$

$$\mu_{20} = \mu_{02} = Z_1 c(1-c) ,$$

μ_{20} et μ_{02} représentant les variances des variables p et q . La covariance μ_{11} se calcule à partir du second moment m_{11}

$$\mu_{11} = \overline{pq} - \bar{p} \bar{q} \quad m_{11} = \overline{pq} .$$

Celui-ci s'écrit :

$$m_{11} = \sum_{p,q=0}^{Z_1} pq \omega_n(p,q) = \sum_k C_m^k S_p(k) S_q(k)$$

avec :

$$S_p(k) = \sum_p C_{Z_1-m}^{p-k} c^p (1-c)^{Z_1-p}$$

$$S_q(k) = \sum_q C_{Z_1-m}^{q-k} c^{q-k} (1-c)^{Z_1-m-q+k} .$$

La conduite du calcul est simple si l'on pense à remplacer dans les sommes S_p et S_q , p par $p-k+k$ et q par $q-k+k$. On obtient :

$$S_p = \left[(Z_1-m)c+k \right] c^k (1-c)^{m-k} \quad S_q = \left[(Z_1-m)c+k \right] .$$

La sommation sur k conduit à trois sommes classiques et donne

$$m_{11} = Z_1^2 c^2 + mc(1-c) \quad \mu_{11} = mc(1-c) .$$

Le coefficient de corrélation $\rho = \mu_{11}/(\mu_{02}\mu_{20})^{1/2}$ vaut m/Z , ce qui signifie que les voisinages sont d'autant plus corrélés que la proportion de sites communs est plus forte. Cette corrélation est toujours positive, c'est-à-dire que les sites à voisinage riche (resp.

pauvre) s'entourent préférentiellement de sites à voisinage riche (resp. pauvre). Lors qu'il n'y a plus de recouvrement, $m = 0$ et la probabilité dégénère :

$$\omega_n(p,q) = \omega(p) \times \omega(q) .$$

3. LA LOI DE PROBABILITE CONJOINTE $P_n(p_0, p_1, \dots, p_\alpha, q_0, q_1, \dots, q_\beta)$

Pour établir cette loi dans sa généralité, le principe du calcul est le même que pour le calcul de $\omega_n(p,q)$ précédemment développé. Simplement, on est amené à envisager tous les types de voisins communs, c'est-à-dire à remplacer le m du calcul précédent par des m_{ij} , qui représentent le nombre de sites i^e voisins du premier site et j^e voisins du second. Ces nombres dépendent bien sûr de la distance des deux sites et de la structure cristalline étudiée. Il faut ensuite envisager tous les cas possibles d'occupation de ces sites par des atomes A : on introduit alors les nombres k_{ij} d'atomes A parmi les m_{ij} sites définis plus haut. Pour une valeur donnée des k_{ij} , on calcule alors la probabilité conjointe de $p_0, p_1, \dots, p_\alpha, q_0, q_1, \dots, q_\beta$, et le résultat final s'obtient par sommation sur tous les k_{ij} possibles. Il se présente sous la forme consternante suivante :

$$P_n(p_0, \dots, p_\alpha, q_0, \dots, q_\beta) = \sum_{k_{ij}} \left[\prod_{ij} C_{m_{ij}}^{k_{ij}} \right] \left[\prod_i C_{z_i - \sum_j k_{ij}}^{p_i - \sum_j k_{ij}} \right] \left[\prod_j C_{z_j - \sum_i m_{ji}}^{q_j - \sum_i k_{ji}} \right] \times \\ \times c^{\left[\sum_i p_i + \sum_j q_j - \sum_{ij} k_{ij} \right]} \times (1-c)^{\left[\sum_i (z_i - p_i) + \sum_j (z_j - q_j) - \sum_{ij} (m_{ij} - k_{ij}) \right]},$$

où l'indice i varie de 0 à α et l'indice j de 0 à β .

Bien que cette expression soit d'apparence fort complexe, il faut signaler que de notables simplifications interviennent dès qu'on l'utilise dans un cas concret. La simplification la plus notable est que certains des m_{ij} sont nuls et donc qu'il n'y a pas

de somme à faire sur les k_{ij} correspondants. Ainsi, si $\alpha = \beta = 2$, la formule prévoit 9 sommes à effectuer alors que dans le cas le plus contraignant (réseau C.F.C, $n = 1$) seuls 5 m_{ij} sont non nuls : $m_{10} = m_{01} = 1$, $m_{11} = 4$, $m_{12} = m_{21} = 2$. D'autre part, les sommes concernant les $m_{i0} = m_{0i}$ ne sont que formelles et se réduisent toujours à un seul terme. Dans le cas cité, il ne reste donc à effectuer que trois sommes, k_{11} variant de 0 à 4, k_{12} et k_{21} de 0 à 2.

L'utilisation pratique de l'expression ci-avant exige la connaissance des m_{ij} pour chaque structure et pour chaque valeur de n . Sur les tableaux 1 et 2, on a représenté la liste des m_{ij} d'indice faible pour toutes les valeurs possibles de n .

4. CAS D'UN RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES

Le réseau cubique à faces centrées a les nombres de coordination suivants : $Z_1 = 12$, $Z_2 = 6$, $Z_3 = 24$, $Z_4 = 12$, etc. Dans ce réseau, il est fréquent de décrire les effets d'environnement par la seule couche de premiers voisins. Dans ce cas là les environnements ne sont pas corrélés au-delà de $n = 4$. On donne donc ci-dessous la liste des lois de probabilité conjointes $P_n(p_0, p_1, q_0)$ et $P_n(p_0, p_1, q_0, q_1)$, sous une forme plus maniable que l'expression générale du paragraphe précédent.

$$P_1(p_0, p_1, q_0) = C_{11}^{p_1 - q_0} c^{p_1 + p_0} (1-c)^{13 - p_1 - p_0}$$

$$P_2(p_0, p_1, q_0) = P(p_0, p_1) \times P(q_0)$$

Les environnements ne sont plus corrélés.

$$P_1(p_0, q_0, p_1, q_1) = \sum_{k=0}^4 C_4^k C_7^{p_1 - q_0 - k} C_7^{q_1 - p_0 - k} c^{p_1 + q_1 - k} (1-c)^{20 - p_1 - q_1 + k}$$

$$P_2(p_0, q_0, p_1, q_1) = \sum_{k=0}^4 C_4^k C_8^{p_1 - k} C_8^{q_1 - k} c^{p_0 + p_1 + q_0 + q_1 - k} (1-c)^{22 - p_0 - p_1 - q_0 - q_1 + k}$$

1011121314!				
0!	1			!
1!1	4	2	4	1!
2!	2	2		!
3!	4	2	4	4!
4!	1	4		!

n=1

1011121314!				
0!		1		!
1!	4		4	!
2!1			4	!
3!	4		8	!
4!		4		!

n=2

1011121314!				
0!			1	!
1!	2	1	2	2!
2!	1		2	!
3!1	2	2	2	1!
4!	2		1	!

n=3

1011121314!				
0!				1!
1!	1		4	!
2!		2		!
3!	4		2	!
4!1				4!

n=4

1011121314!				
0!				!
1!		1	2	1!
2!	1			!
3!	2		4	2!
4!	1		2	!

n=5

1011121314!				
0!				!
1!			3	!
2!				3!
3!	3			!
4!		3		!

n=6

1011121314!				
0!				!
1!			1	1!
2!			1	!
3!	1	1	2	1!
4!	1		1	!

n=7

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!		1		!
3!			4	!
4!				4!

n=8

1011121314!				
0!				!
1!				1!
2!				!
3!			4	!
4!	1			!

n=9a

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!			1	!
3!		1		2!
4!			2	!

n=9b

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!				1!
3!			2	!
4!		1		!

n=10

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!				!
3!			2	1!
4!			1	!

n=11

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!				!
3!			1	!
4!				2!

n=12

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!				!
3!				1!
4!			1	!

n=13

1011121314!				
0!				!
1!				!
2!				!
3!				!
4!				1!

n=14

RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES

1011121314!5!					
0!	1				!
1!1		3	3		!
2!	3			3	!
3!	3			6	!
4!		3	6		3!
5!	1			3	!

n=1

1011121314!5!					
0!		1			!
1!		4		4	!
2!1			4		!
3!		4		4	!
4!	4			8	!
5!			4		!

n=2

1011121314!5!					
0!			1		!
1!				4	!
2!			2		2!
3!1				4	!
4!	4			6	!
5!			2		!

n=3

1011121314!5!					
0!				1	!
1!			1	2	1!
2!		1		2	!
3!	2			3	!
4!1		2	3		2!
5!	1			2	!

n=4

1011121314!5!					
0!					!
1!		1		3	!
2!				3	!
3!		3			!
4!	3			6	!
5!1					!

n=5

1011121314!5!					
0!					!
1!				4	!
2!		1			!
3!			4		!
4!	4				!
5!					4!

n=6

1011121314!5!					
0!					!
1!			1		1!
2!				2	!
3!	1			2	!
4!		2	2		1!
5!	1			1	!

n=7

1011121314!5!					
0!					!
1!				2	!
2!			1		!
3!		1			2!
4!	2			4	!
5!			2		!

n=8

1011121314!5!					
0!					!
1!				1	!
2!					1!
3!			2		!
4!	1			4	!
5!			1		!

n=9

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!				3	!
4!				3	!
5!	1				!

n=10a

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!				1	!
3!				2	!
4!	1	2			1!
5!					1!

n=10b

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!			1		!
4!				4	!
5!					2!

n=11

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!				1	!
4!			1		1!
5!				1	!

n=12

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					1!
4!				2	!
5!			1		!

n=13a

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					!
4!				4	!
5!					!

n=13b

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					!
4!			2		!
5!					!

n=14

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					!
4!				1	!
5!					!

n=15

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					!
4!				1	!
5!					!

n=16

1011121314!5!					
0!					!
1!					!
2!					!
3!					!
4!					!
5!					1!

n=17

RESEAU CUBIQUE CENTRE

Tableaux 1 et 2 : Valeurs des premiers $m_{ij}(n)$ dans les deux systèmes cfc et cc. m_{ij} représente le nombre de sites respectivement i^e et j^e voisins de deux sites n^e voisins.

$$P_3(p_0, q_0, p_1, q_1) = \sum_{k=0}^2 C_2^k C_{10}^{p_1-k} C_{10}^{q_1-k} c^{p_0+p_1+q_0+q_1-k} (1-c)^{24-p_0-p_1-q_0-q_1+k}$$

$$P_4(p_0, q_0, p_1, q_1) = \sum_{k=0}^1 C_{11}^{p_1-k} C_{11}^{q_1-k} c^{p_0+p_1+q_0+q_1-k} (1-c)^{25-p_0-p_1-q_0-q_1+k}$$

$$P_{n>4}(p_0, p_1, q_0, q_1) = P(p_0, p_1) \times P(q_0, q_1).$$

Les environnements ne sont plus corrélés.

5. CAS D'UN RESEAU CUBIQUE CENTRE

Le réseau cubique centré a les nombres de coordination suivants : $Z_1 = 8$, $Z_2 = 6$, $Z_3 = 12$, $Z_4 = 24$, etc. Le peu de différence entre les distances entre premiers et deuxièmes voisins conduit souvent à les englober dans une même couche de 14 voisins¹. La raison principale en est que si on décrit l'environnement d'un site avec p_0 et p_1 , on trouve une corrélation de voisinage nulle entre sites premiers voisins, alors qu'elle n'est pas nulle pour des sites seconds ou cinquièmes voisins. Si on veut être en accord avec l'idée naturelle d'une corrélation qui décroisse avec la distance, on est amené à prendre comme première approximation de l'environnement les deux premières couches, comme on peut le voir sur le tableau 2.

On donne donc ci-dessous la liste des lois de probabilité conjointes $P_n(p_0, p_1, p_2, q_0)$ et $P_n(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2)$.

$$P_1(p_0, p_1, p_2, q_0) = C_7^{p_1-q_0} C_6^{p_2} c^{p_0+p_1+p_2} (1-c)^{15-p_0-p_1-p_2}$$

$$P_2(p_0, p_1, p_2, q_0) = C_8^{p_1} C_5^{p_2-q_0} c^{p_0+p_1+p_2} (1-c)^{15-p_0-p_1-p_2}$$

$$P_{n>2}(p_0, p_1, p_2, q_0) = P(p_0, p_1, p_2) \times P(q_0).$$

Les environnements ne sont plus corrélés.

$$P_1(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k, k'=0}^3 C_3^k C_3^{k'} C_4^{p_1 - q_0} C_3^{p_2 - k'} C_4^{q_1 - p_0 - k'} C_3^{q_2 - k} \\ \times c^{p_1 + p_2 + q_1 + q_2 - k - k'} \times (1-c)^{22 - p_1 - p_2 - q_1 - q_2 + k + k'}$$

$$P_2(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k=0}^4 C_4^k C_4^{p_1 - k} C_5^{p_2 - q_0} C_4^{q_1 - k} C_5^{q_2 - p_0} \\ \times c^{p_1 + p_2 + q_1 + q_2 - k} \times (1-c)^{24 - p_1 - p_2 - q_1 - q_2 + k}$$

$$P_3(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k=0}^2 C_2^k C_8^{p_1} C_4^{p_2 - k} C_8^{q_1} C_4^{q_2 - k} \\ \times c^{p_0 + p_1 + p_2 + q_0 + q_1 + q_2 - k} \times (1-c)^{28 - p_0 - p_1 - p_2 - q_0 - q_1 - q_2 + k}$$

$$P_4(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k, k'=0}^1 C_7^{p_1 - k} C_5^{p_2 - k'} C_7^{q_1 - k'} C_5^{q_2 - k} \\ \times c^{p_0 + p_1 + p_2 + q_0 + q_1 + q_2 - k - k'} \times (1-c)^{28 - p_0 - p_1 - p_2 - q_0 - q_1 - q_2 + k + k'}$$

$$P_5(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k=0}^1 C_7^{p_1 - k} C_6^{p_2} C_7^{q_1 - k} C_6^{q_2} \\ \times c^{p_0 + p_1 + p_2 + q_0 + q_1 + q_2 - k} \times (1-c)^{29 - p_0 - p_1 - p_2 - q_0 - q_1 - q_2 + k}$$

$$P_6(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = \sum_{k=0}^1 C_8^{p_1} C_5^{p_2 - k} C_8^{q_1} C_5^{q_2 - k} \\ \times c^{p_0 + p_1 + p_2 + q_0 + q_1 + q_2 - k} \times (1-c)^{29 - p_0 - p_1 - p_2 - q_0 - q_1 - q_2 + k}$$

$$P_{n>6}(p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2) = P(p_0, p_1, p_2) \times P(q_0, q_1, q_2).$$

Il n'y a plus corrélation.

6. EXTENSIONS POSSIBLES DE CE TYPE DE CALCUL

Il est possible de calculer les corrélations d'environnement à trois sites ou quatre sites par la même méthode. Si par exemple on limite l'environnement à la couche de premiers voisins, on définit pour trois sites ℓ^e , m^e et n^e voisins la loi de probabilité conjointe.

$$P_{\ell mn}(p_0, p_1, q_0, q_1, r_0, r_1) ,$$

qui est la probabilité que les trois sites soient occupés par p_0 , q_0 , r_0 atomes A et aient dans leur première couche p_1 , q_1 et r_1 atomes A. L'établissement de cette loi demande de distinguer les distributions des atomes A sur les sites communs à deux et trois voisinages.

L'intérêt de ce type de calcul est qu'il permet un calcul exact des corrélations à trois particules et fournit un exemple non trivial pour tester les calculs approchés qui tendent à déterminer celles-ci à partir des corrélations à deux particules dans certaines hypothèses particulières.

7. CAS D'UN ALLIAGE NON ALEATOIRE - PARAMETRES D'ORDRE

Lorsque l'alliage AB n'est plus parfaitement désordonné, les calculs précédents cessent d'être valables puisque la probabilité $P_n(p_0, q_0)$ de trouver sur deux sites n^e voisins p_0 atome A et q_0 atome A n'est pas dégénérée en un produit $P(p_0)P(q_0)$. Il existe des corrélations entre la nature des atomes sur des sites voisins. Suivant que celles-ci sont positives ou négatives entre premiers voisins, on distingue parfois entre ordre à courte distance, chaque atome ayant tendance à s'entourer d'atomes de l'autre espèce, et ségrégation où chaque atome tend à s'entourer de ses semblables. Cependant le même formalisme est utilisé dans les deux cas, et on parlera désormais d'ordre à courte distance sans distinction.

Si on étudie la loi $P_n(p_o, q_o)$, on constate qu'elle vérifie les relations

$$P_n(1,1) + P_n(1,0) = c \quad ; \quad P_n(1,0) = P_n(0,1) \quad ; \quad P_n(0,1) + P_n(0,0) = 1-c.$$

Il s'ensuit l'expression des trois variances :

$$\mu_{20} = \mu_{02} = \overline{(p_o - c)^2} = \overline{p_o^2} - c^2 = c(1-c)$$

$$\mu_{11} = \overline{p_o q_o} - c^2 = P_n(1,1) - c^2.$$

On en tire immédiatement le coefficient de corrélation α_n :

$$\alpha_n = \frac{\mu_{11}}{\mu_{20}} = \frac{P_n(1,1) - c^2}{c(1-c)}.$$

La connaissance de ces coefficients, appelés en général paramètres d'ordre à courte distance et introduits par Cowley² permet de formuler les lois de probabilité en utilisant les relations de "normalisation" écrites précédemment.

$$P_n(1,1) = c^2 + \alpha_n c(1-c)$$

$$P_n(1,0) = c(1-c)(1-\alpha)$$

$$P_n(0,0) = (1-c)^2 + \alpha_n c(1-c).$$

Ces paramètres sont d'ailleurs ceux auxquels on accède directement par l'expérience, comme on le montre au § 5 du quatrième chapitre. On les utilise universellement dans la littérature pour caractériser un alliage non aléatoire.

On peut, si on le désire, mettre sous une forme unique les trois relations précédentes en écrivant :

$$P_n(p_o, q_o) = p_o q_o P_n(1,1) + [p_o(1-q_o) + q_o(1-p_o)] P_n(1,0) + (1-p_o)(1-q_o) P_n(0,0).$$

Compte tenu des expressions de $P_n(1,1)$, $P_n(1,0)$ et $P_n(0,0)$, ce résultat devient :

$$P_n(p_o, q_o) = [p_o c + (1-p_o)(1-c)] [q_o c + (1-q_o)(1-c)] + \alpha_n c(1-c)(1-2p_o)(1-2q_o),$$

où l'on reconnaît dans le premier terme la probabilité dégénérée en l'absence de corrélations :

$$P_n(p_o, q_o) = P(p_o)P(q_o) + \alpha_n c(1-c)(1-2p_o)(1-2q_o).$$

8. METHODES DE CALCUL APPROCHE DES PROBABILITES DES AMAS

Dans un alliage qui s'écarte de l'état de désordre parfait, il n'est plus possible d'établir simplement la loi de probabilité $P(p_o, p_1 \dots p_\alpha)$, car les diverses configurations qui correspondent à une même valeur de $p_o, p_1 \dots p_\alpha$ ne sont plus équiprobables. On est donc amené à distinguer chaque configuration particulière et à rechercher la probabilité, la loi finale étant obtenue par sommation sur tous les cas possibles. Le problème du dénombrement ne présente aucune difficulté théorique et peut en principe s'étendre au calcul des probabilités conjointes. Sa limitation réside dans le nombre des configurations à décompter. Ainsi, si on veut dénombrer les configurations nécessaires au calcul de $P_1(p_o, p_1, q_o, q_1)$ dans un réseau cubique à faces centrées, il y en a 2^{20} à classer, ce qui est assez rebutant.

Outre cette limitation très subjective, il s'en présente une autre beaucoup plus fondamentale lorsqu'on veut évaluer la probabilité d'une configuration donnée sur un groupe de sites. En effet, la connaissance de quelques corrélations à deux particules ne suffit pas pour établir les corrélations à plusieurs particules dont on a besoin. Ainsi, l'établissement de la loi $P(p_o, p_1)$ nécessite une évaluation de la probabilité des configurations d'un amas de $Z_o + Z_1$ sites

en fonction des paramètres d'ordre connus. De nombreuses méthodes d'approximation ont été proposées pour ce genre de problème, ainsi que des simulations sur ordinateur. Elles supposent toutes l'absence d'interactions mettant en jeu plus de deux particules, et leur défaut commun est de ne pas bien chiffrer le degré de l'approximation, si bien que les applications risquent parfois de ne donner qu'un ordre de grandeur.

Le plus ancienne et la plus utilisée est la méthode de superposition de Kirkwood.³ Elle consiste à décompter, sur l'amas dont on veut la loi de probabilité toutes les paires possibles. La probabilité d'une configuration est proportionnelle au produit des probabilités d'occupation des paires. Le coefficient de proportionnalité est déterminé pour qu'en l'absence de corrélations on trouve la probabilité standard de la configuration. Le principal défaut de cette approximation est qu'elle ne reste pas normée en présence de corrélations. Par exemple, dans le cas d'un triplet de premiers voisins avec un paramètre d'ordre α , la somme des probabilités d'occupation du triplet est égale à $1 + \alpha^3$. Cet écart à 1 dépend du nombre de sites de l'amas et de la concentration, sans jamais présenter de variation linéaire en α . On peut alors renormaliser les résultats obtenus pour définir une "bonne" probabilité. Cependant, les relations partielles entre probabilités d'occupation ne sont respectées qu'au premier ordre en α . Néanmoins, pour un alliage à 50 % et un paramètre d'ordre de 0,1, si on calcule les probabilités d'occupation de 13 sites, l'écart à 1 ne dépasse pas 4 % et rend plausible la loi de probabilité obtenue par renormalisation.

Le principal progrès dans ce domaine est dû à Clapp⁴, qui s'est imposé au départ de vérifier les conditions de norme auxquelles échappe l'approximation de superposition. La méthode consiste à rechercher, à partir de toutes les configurations de l'alliage compatibles avec les corrélations connues à deux particules, la loi de probabilité de l'amas en question. Le principe étant le même que celui des simulations sur ordinateur, il n'est pas étonnant qu'il y ait un bon accord avec celles-ci. Le problème revient à calculer l'entro-

pie de configuration d'un alliage non désordonné, calcul qui n'a pas de solution exacte en général bien que de nombreux auteurs s'y soient intéressés (voir les références 5, 6, 7, 8, 9, 10). Il utilise l'approximation quasi-chimique 11 en supposant indépendantes les occupations de deux amas quelconques, même partiellement superposés. L'entropie obtenue est donc largement sur-évaluée et le postulat clef de la méthode consiste à dire qu'elle a le même maximum que l'entropie réelle. Dans cette évaluation interviennent comme variables les probabilités des différentes occupations de l'amas, soumises aux diverses contraintes de normalisation. Le problème se ramène à une recherche d'extremum sous contraintes et conduit à la résolution numérique d'un système non linéaire. Le calcul a été mené à bien pour un amas de $Z_0 + Z_1$ sites 12 dans le système C.F.C.. Il comporte 87 variables, correspondant aux divers types de configuration de p_1 atomes parmi 12.

Si on compare les deux méthodes, on constate que le résultat de la méthode de superposition maximise l'entropie calculée par Clapp en l'absence des contraintes de normalisation. La seconde méthode, appelée méthode variationnelle de probabilité, constitue bien une meilleure approche de la réalité. Elle est cependant beaucoup plus lourde à mettre en oeuvre et on peut lui préférer la méthode de superposition chaque fois que l'écart à la normalisation n'est pas trop important.

La limitation essentielle des deux méthodes est qu'elles postulent que l'énergie de l'alliage se limite à des termes de paires, ce qui est sujet à caution surtout dans les systèmes compacts comme le C.F.C. . On peut se demander comment sont altérés les résultats des calculs s'il existe des termes d'interaction entre trois atomes et plus. La difficulté est bien sûr de trouver un système ayant ces interactions et sur lequel le calcul exact soit possible. Le calcul des probabilités conjointes d'environnement permet la construction d'un alliage où tout est calculable et où il existe des interactions d'ordre supérieur entre atomes.

9. COMPARAISON DES DEUX METHODES DANS UN CAS PARTICULIER PRESENTANT DES INTERACTIONS D'ORDRE > 2.

Si, dans un alliage AB parfaitement désordonné, on appelle S les sites qui ont un environnement donné et T les sites qui ne l'ont pas, les calculs précédents montrent que les sites S ne sont pas répartis au hasard. Ainsi, l'alliage ST est un alliage présentant de l'ordre à courte distance, sur lequel il est en principe possible de calculer les corrélations à n particules. En particulier, on peut calculer la probabilité $P_\ell(S,S)$ de trouver sur deux sites distants de ℓ deux atomes S et la probabilité $P_{\ell mn}(SSS)$ de trouver sur trois sites distants de ℓ, m, n trois atomes S. Les autres probabilités s'en déduisent par les conditions de normalisation :

$$P(S) + P(T) = 1$$

$$P(SS) + P(ST) = P(S)$$

$$P(ST) + P(TT) = P(T)$$

$$P_{\ell mn}(SSS) + P_{\ell mn}(SST) = P_\ell(SS)$$

$$P_{\ell mn}(SSS) + P_{\ell mn}(STS) = P_n(SS)$$

$$P_{\ell mn}(SSS) + P_{\ell mn}(TSS) = P_m(SS)$$

$$P_{\ell mn}(SST) + P_{\ell mn}(TST) = P_m(ST)$$

$$P_{\ell mn}(STS) + P_{\ell mn}(STT) = P_\ell(ST)$$

$$P_{\ell mn}(TSS) + P_{\ell mn}(TTS) = P_n(ST)$$

$$P_{\ell mn}(TTT) + P_{\ell mn}(TTS) = P_\ell(TT).$$

Le calcul a sa simplicité maximum si on définit un site S comme un site occupé par un A ayant tous ses Z_1 premiers voisins occupés par des A. La concentration des atomes S est alors donnée par :

$$P(S) = c^{Z_1+1}.$$

Si on considère deux sites X et Y distants de ℓ et qu'on appelle x l'ensemble des Z_1+1 voisins de X et y l'ensemble des Z_1+1 voisins de Y, la probabilité conjointe de trouver deux atomes S sur X et sur Y s'écrit :

$$P_{\ell}(S,S) = c^{N(xUy)},$$

où $N(xUy)$ est le nombre de sites de l'ensemble xUy . Compte tenu de la relation $N(xUy) = N(x) + N(y) - N(x \cap y)$, la probabilité s'écrit :

$$P_{\ell}(S,S) = c^{2(Z_1+1)-N(x \cap y)}.$$

Naturellement, les sites ne sont plus corrélés si $N(xUy) = 0$, c'est-à-dire si les voisinages ne se recouvrent pas. On peut procéder de même en considérant trois sites X, Y et Z distants de ℓ, m, n . La probabilité de trouver $3S$ sur ces sites s'écrit :

$$\begin{aligned} P_{\ell mn}(S,S,S) &= c^{N(xUyUz)} \\ &= c^{3(Z_1+1)-N(x \cap y)-N(y \cap z)-N(z \cap x)+N(x \cap y \cap z)}. \end{aligned}$$

Les termes $N(x \cap y)$ caractérisent l'"interaction" entre les sites X et Y , tandis que le terme $N(x \cap y \cap z)$ caractérise l'"interaction" entre les trois sites X, Y et Z . Dans tous les réseaux à plus d'une dimension, il existe de telles interactions à trois particules, c'est-à-dire qu'on peut toujours trouver trois sites X, Y et Z ayant un site voisin commun au moins.

La suite du calcul se fait dans le cas particulier suivant : un réseau C.F.C. avec $\ell = m = 3$ et $n = 4$ (les distances sont exprimées en ordres de voisins). Dans ce cas, on a $Z_1 = 12$, $N(x \cap y) = N(y \cap z) = 2$, $N(x \cap z) = 1$, $N(x \cap y \cap z) = 0$, et les résultats exacts s'écrivent :

$$P(S) = c^{13} \quad P_{\ell}(S,S) = P_m(S,S) = c^{24} \quad P_n(S,S) = c^{25} \quad P_{\ell mn}(S,S,S) = c^{34}.$$

On constate alors qu'on a la relation :

$$\frac{P_{\ell mn}(S,S,S)}{P(S)^3} = \frac{P_{\ell}(S,S)}{P(S)^2} \times \frac{P_m(S,S)}{P(S)^2} \times \frac{P_n(S,S)}{P(S)^2},$$

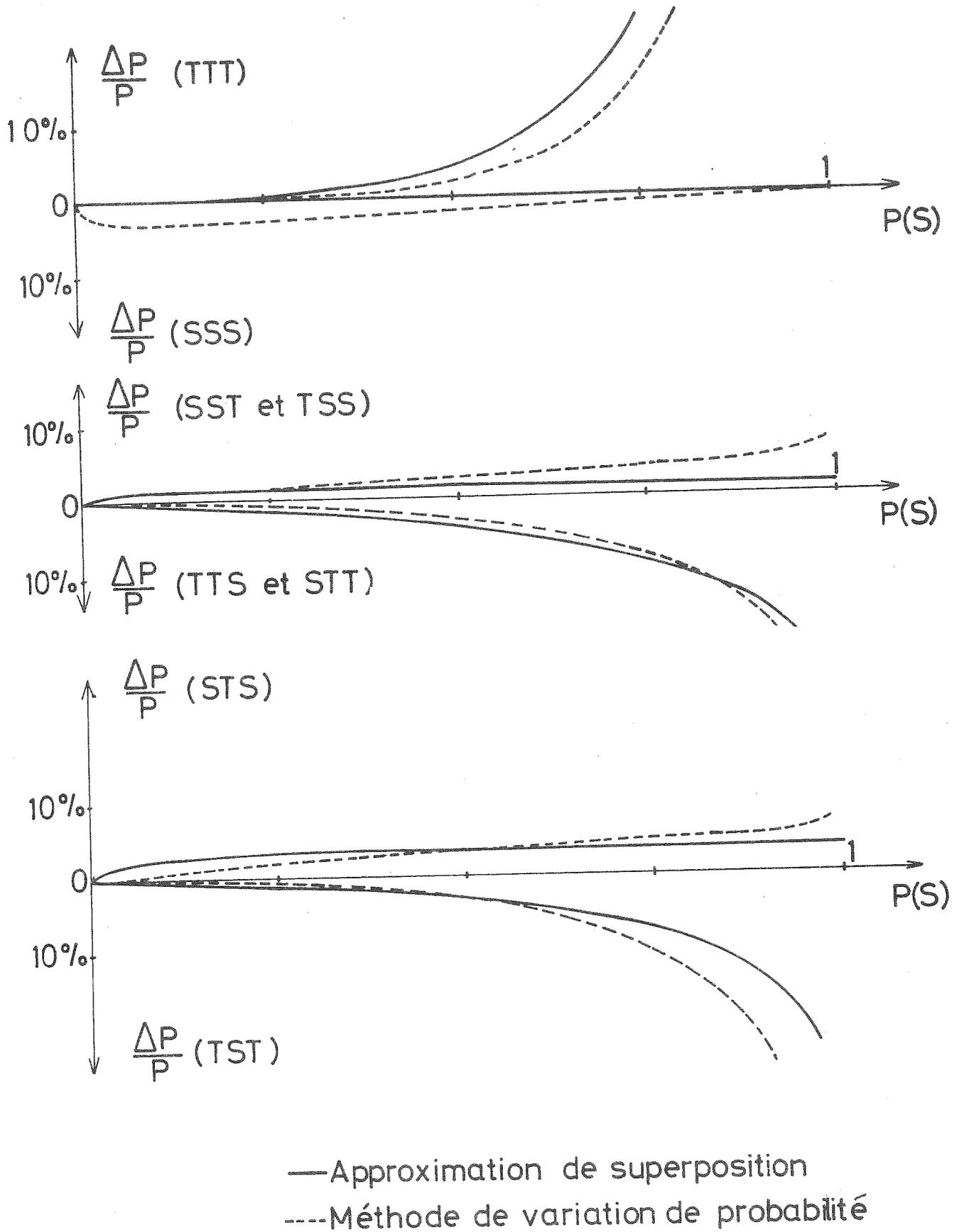


Figure 1 : Erreurs relatives comparées des deux méthodes d'approximation dans le calcul des probabilités

qui est exactement une des formes de l'approximation de superposition. On ne doit pas en conclure que celle-ci est exacte, car l'expression des autres probabilités d'occupation du triplet ne vérifient pas de relations semblables rigoureusement. Dans la méthode de superposition, on les calcule néanmoins suivant ces formules et on renormalise ensuite le tout.

La méthode variationnelle revient dans ce cas à rechercher la valeur de $P(SSS)$ qui annule l'expression suivante :

$$P(SSS) \times P(STT) \times P(TST) \times P(TTS) - P(TTT) \times P(SST) \times P(STS) \times P(TSS) ,$$

chacune des probabilités étant exprimée en fonction de $P(SSS)$ à l'aide des relations de contrainte définies en début de paragraphe, les probabilités à deux particules ayant leur valeur connue.

Les résultats du calcul sont reportés sur la figure 1 où l'on a représenté l'écart relatif à la vraie valeur des diverses probabilités calculées par les deux méthodes. On peut constater que les écarts obtenus par les deux méthodes sont toujours dans le même sens et du même ordre de grandeur. Compte tenu du caractère très particulier de l'exemple, il ne faut pas attacher trop d'importance aux déviations observées pour de grandes concentrations en atomes S. On voit cependant qu'il ne faut pas espérer de telles méthodes autre chose qu'un bon ordre de grandeur. Compte tenu de la lourdeur de manipulation de la méthode variationnelle, on utilisera par la suite la méthode de superposition pour les calculs approchés.

10. APPLICATION DE LA METHODE DE SUPERPOSITION AU CALCUL DE $P(p_0, p_1)$ DANS UN RESEAU CFC

On s'intéresse à la probabilité d'occupation par des atomes A de l'amas de 13 sites formé par un site origine et ses 12 premiers voisins, ce qui nécessite la description complète de toutes les configurations possibles d'atomes A dans l'amas. Naturellement certaines de ces configurations sont équivalentes car elles se déduisent l'une

de l'autre par une symétrie du groupe du cube.

Pour simplifier la présentation, on suppose que seul le premier paramètre d'ordre est non nul, ce qui revient à considérer comme équivalentes toutes les configurations ayant le même nombre de paires premiers voisins de chaque type, sans s'intéresser aux paires de 2^e, 3^e et 4^e voisins présentes dans l'amas. Outre les 12 paires de premiers voisins reliant l'atome central à ses premiers voisins, il y en a 24 à l'intérieur de la couche périphérique. On montre alors facilement que si cette couche est occupée par p_1 atomes A, les nombres n_{AA} , n_{AB} et n_{BB} de paires AA, AB et BB de la couche sont liés par :

$$\begin{aligned} 2 n_{AA} + n_{AB} &= 4p_1 \\ 2 n_{BB} + n_{AB} &= 4(12-p_1) , \end{aligned}$$

ce qui fait que l'amas total considéré contient :

$$\begin{aligned} N_{AA} &= p_0 p_1 + 2p_1 - n_{AB}/2 && \text{paires AA} \\ N_{AB} &= p_0(12-p_1) + p_1(1-p_0) + n_{AB} && \text{paires AB} \\ N_{BB} &= (1-p_0)(12-p_1) + 24 - 2p_1 - n_{AB}/2 && \text{paires BB.} \end{aligned}$$

La probabilité d'une configuration particulière de l'amas est proportionnelle à :

$$\left[P_{AA} \right]^{N_{AA}} \times \left[P_{AB} \right]^{N_{AB}} \times \left[P_{BB} \right]^{N_{BB}} ,$$

où P_{AA} , P_{AB} et P_{BB} sont les probabilités respectives qu'une paire de sites premiers voisins soit occupée par deux atomes A, un A et un B ou deux B. On voit qu'elle ne dépend que des paramètres p_0 , p_1 et n_{AB} . La constante de proportionnalité se détermine en disant qu'en l'absence d'ordre, cette quantité doit valoir :

$$c^{p_0+p_1} (1-c)^{13-p_0-p_1} .$$

PO	N AB	MULTI	PO
12	0	1	0
11	4	12	1
10	8	42	2
10	6	24	2
9	12	44	3
9	10	120	3
9	8	48	3
9	6	8	3
8	16	9	4
8	14	96	4
8	12	240	4
8	10	96	4
8	8	54	4
7	16	108	5
7	14	264	5
7	12	264	5
7	10	120	5
7	8	36	5
6	16	216	6
6	14	240	6
6	12	336	6
6	10	96	6
6	8	36	6

Tableau 3

Détail des configurations de la première couche de voisins suivant les nombres p_o d'atomes A et N_{AB} de paires AB dans cette couche (structure c.f.c).

- Alliage désordonné
- $\alpha = 0.05$
- $\alpha = 0.1$

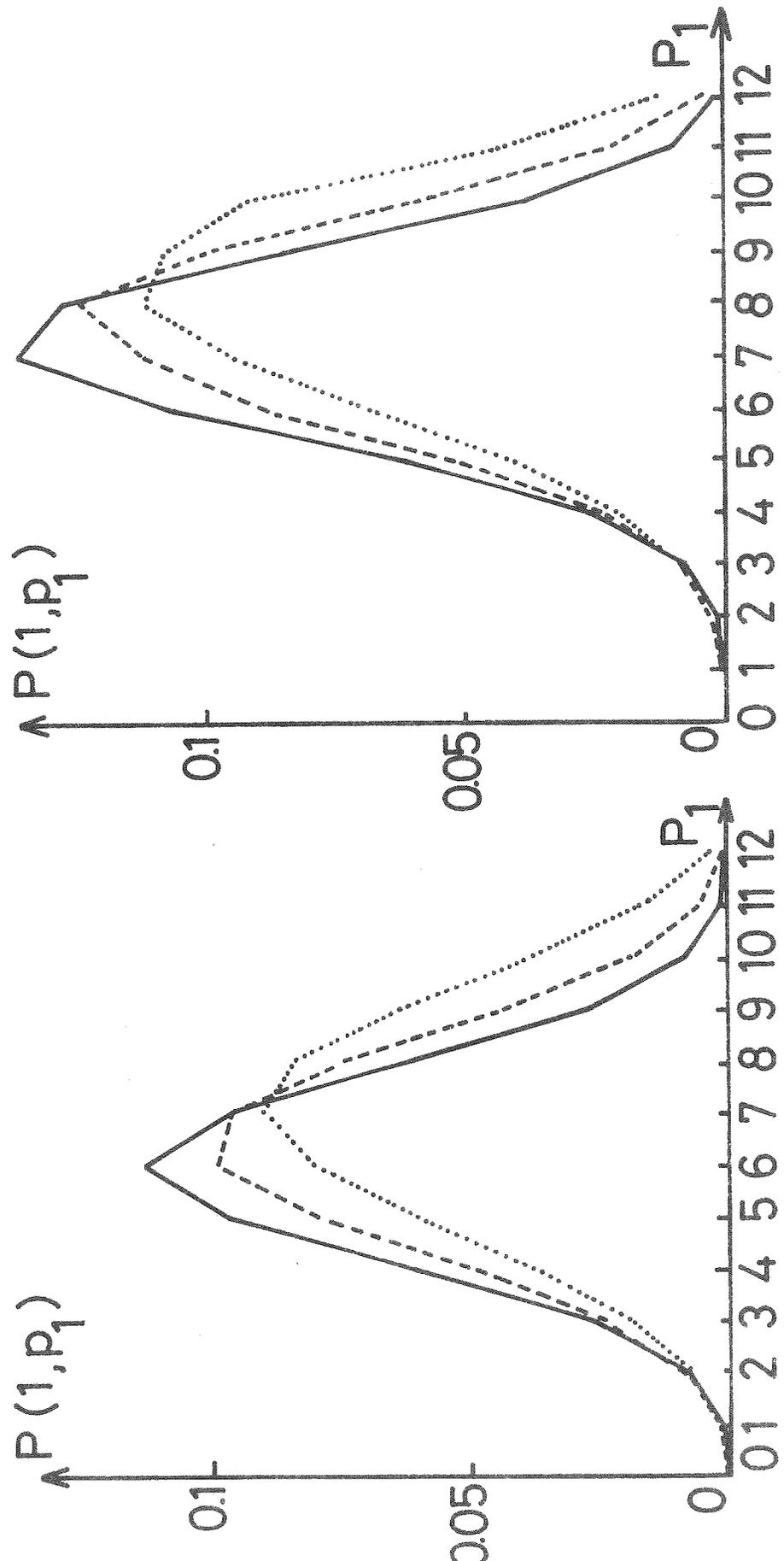


Figure 2

D'où l'expression de la probabilité d'une configuration particulière en fonction de p_0, p_1 et n_{AB} :

$$P(p_0, p_1, n_{AB}) = c^{p_0 + p_1} (1-c)^{13 - p_0 - p_1} \left[1 + \alpha \left(\frac{1-c}{c} \right) \right]^{(p_0 + 2)p_1} \left[1 + \alpha \left(\frac{c}{1-c} \right) \right]^{(3 - p_0)(12 - p_1)} \\ \times (1-\alpha)^{p_0(12 - p_1) + p_1(1 - p_0)} \left/ \left[1 + \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \frac{1}{c(1-c)} \right]^{n_{AB}/2} \right.$$

Il reste, pour obtenir la loi de probabilité cherchée, à ajouter toutes les probabilités $P(p_0, p_1, n_{AB})$ qui correspondent à une même valeur de p_0 et p_1 . Le tableau 3 donne la liste des valeurs possibles de n_{AB} pour un p_1 donné et le nombre de configurations distinctes des atomes A dans l'amas qui ont la même valeur de p_1 et de n_{AB} . La figure 1 donne un exemple de l'approximation obtenue en renormalisant la loi de probabilité obtenue pour $c = 0,5$ et $0,6$ et $\alpha = 0,05$ et $0,1$.

Le même calcul peut s'effectuer en tenant compte des paramètres d'ordre entre 2^e, 3^e et 4^e voisins. L'expression de la probabilité d'une configuration particulière dépend alors de p_0 , de p_1 et des quatre nombres de paires AB de lers, 2^e, 3^e et 4^e voisins, pour une valeur donnée des quatre paramètres d'ordre. Dans les cas fréquents où le premier paramètre est le plus important, on peut considérer le calcul précédent comme une approximation vraisemblable.

11. CALCUL DES AUTRES LOIS DE PROBABILITE DANS UN ALLIAGE NON DESORDONNE

Comme on l'a signalé précédemment, la limitation à ce type de calcul, une fois admise une formule d'approximation, réside dans la complexité du dénombrement, qui augmente exponentiellement avec le nombre de sites considérés. Il semble que le dénombrement servant de base au calcul du paragraphe précédent soit une limite raisonnable, et que l'intérêt d'un dénombrement sur des amas plus importants ne se justifie pas pour une utilisation d'une approximation dont on connaît mal la précision.

Il est possible d'utiliser le dénombrement précédent pour calculer la loi de probabilité conjointe $P_1(p_o, p_1, q_o)$ qui met en jeu le même nombre de sites. En effet, une configuration p_o, p_1 étant donnée, la probabilité qu'un site de la couche périphérique soit occupé par q_o atome A est donnée par :

$$\frac{P_1}{Z_1} q_o + \left(1 - \frac{P_1}{Z_1}\right) (1 - q_o) ,$$

et on obtient la loi de probabilité conjointe à l'aide de :

$$P_1(p_o, p_1, q_o) = \left[(1 - q_o) + (2q_o - 1) \frac{P_1}{Z_1} \right] P(p_o, p_1) .$$

Pour toutes les autres lois de probabilité conjointes, il est nécessaire de faire un dénombrement plus poussé qui n'a pas été fait. Si on se restreint encore à un paramètre d'ordre entre premiers voisins seulement, le problème se pose pour le calcul de $P_n(p_o, p_1, q_o, q_1)$ ($n = 1, 2, 3, 4$). On peut espérer en avoir une valeur grossière en considérant la probabilité $P(p_o, p_1)$ en présence d'ordre à courte distance comme une probabilité en l'absence d'ordre mais avec une concentration effective c^* différente de c . Il est alors possible d'utiliser les expressions des paragraphes 3, 4 et 5 pour obtenir les lois conjointes en fonction de c^* . Les essais dans ce domaine n'ont pas encore donné de résultats dignes d'être publiés.

Au-delà des problèmes de complexité de dénombrement se pose le problème fondamental de l'information qu'on peut obtenir sur les lois de probabilité à partir de la seule connaissance des corrélations de paires. Bien qu'on sache pour une fonction aléatoire à argument continu qu'on ne peut déduire les corrélations d'ordre n des corrélations d'ordre 2, il n'est pas évident que ce soit le cas si l'argument ne prend que des valeurs discrètes, comme c'est le cas pour un alliage et des calculs préliminaires sur des alliages à une dimension laissent supposer que la connaissance de toutes les corrélations d'ordre 2 suffit à déterminer les corrélations d'ordre supérieur. La démonstration rigoureuse reste à faire, ou le contre-exemple à trouver.

En tout état de cause, c'est un travail de longue haleine, surtout si on envisage son extension à plusieurs dimensions. Cette conjecture, si elle s'avère exacte, donnerait une assise solide aux calculs approchés des probabilités en présence d'ordre à courte distance, et permettrait probablement d'affiner les approximations.

REFERENCES

- 1 - P. Pataud, J.P. Perrier, and R. Tournier, J. Phys. C4 suppl. 35, 189 (1974).
- 2 - J.M. Cowley, Phys. Rev. 77, 669 (1950).
- 3 - T.L. Hill in Statistical Thermodynamics, p. 195 et 278, Addison-Wesley (London) 1956.
- 4 - P.C. Clapp, J.P.C.S. 30, 2589 (1969) et références incluses.
- 5 - W.L. Bragg and E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. A 145, 699 (1934).
- 6 - H.A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A 150, 552 (1935).
- 7 - J.M. Cowley, Phys. Rev. 138, A 1384 (1965) et références incluses.
- 8 - P.A. Flinn, Phys. Rev. 104, 350 (1956).
- 9 - D.O. Christy and G.L. Hall, Phys. Rev. 132, 1958 (1963).
- 10 - M. Kurata and R. Kikuchi, J. Chem. Phys. 21, 434 (1953).
- 11 - T.L. Hill in Statistical Thermodynamics, p. 252, Addison-Wesley (London) 1956.
- 12 - P.C. Clapp, Phys. Rev. B 4, 255 (1971).
- 13 - En effet, dans cet exemple, il n'est pas possible de faire varier indépendamment la concentration en atomes S et les paramètres d'ordre qui sont des fonctions croissantes de c ($\alpha_1 = 0,26$ pour $c = 0,5$).

C H A P I T R E I V

DIFFUSION DES NEUTRONS

1. DEFINITIONS EN FORME DE RAPPEL

Dans l'expression de l'intensité diffusée de façon élastique par un réseau dans la direction \vec{k} , on trouve toujours une expression de la forme :

$$I = \sum_{\vec{r}, \vec{s}} F(\vec{r}) F(\vec{s}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{s})},$$

la somme étant étendue à tous les noeuds du réseau, décrits par les vecteurs \vec{r} et \vec{s} . Le facteur de structure $F(\vec{r})$ caractérise l'interaction avec le faisceau de la matière contenue dans la maille.

La présence du terme $\vec{r}-\vec{s}$ dans l'exponentielle incite à écrire autrement cette expression :

$$I = \sum_{\vec{u}} \left[\sum_{\vec{r}} F(\vec{r}) F(\vec{r}+\vec{u}) e^{-i\vec{k}.\vec{u}} \right].$$

La sommation sur \vec{r} correspond alors à une moyenne sur le réseau, au nombre N de sites près, qu'on note avec une barre supérieure. L'intensité prend alors la forme :

$$I = N \sum_{\vec{u}} \overline{F(\vec{0}) F(\vec{u})} e^{-i\vec{k}.\vec{u}}.$$

Il est clair que l'existence de corrélations entre deux sites distants de \vec{u} entraîne une différence entre les quantités

$$\overline{F(\vec{0}) F(\vec{u})} \quad \text{et} \quad \overline{F(\vec{0})} \overline{F(\vec{u})}.$$

On sépare donc l'intensité en une partie cohérente (ou de Bragg) et une partie incohérente liée aux corrélations :

$$I = I_{\text{coh}} + I_{\text{inc}}$$

$$I_{\text{coh}} = N \sum_{\vec{u}} \overline{F(\vec{0})} \overline{F(\vec{u})} e^{-i\vec{k}.\vec{u}}$$

$$I_{\text{inc}} = N \sum_{\vec{u}} \left[\overline{F(\vec{0}) F(\vec{u})} - \overline{F(\vec{0})} \overline{F(\vec{u})} \right] e^{-i\vec{k}\vec{u}} .$$

La partie cohérente est nulle sauf pour les valeurs de \vec{k} correspondant aux noeuds du réseau réciproque. On peut donc l'éliminer en choisissant pour \vec{k} des valeurs inférieures à la distance de premiers voisins dans le réseau (diffraction aux petits angles) pour ne garder que la partie incohérente à laquelle on s'intéresse désormais exclusivement. Si on suppose les corrélations isotropes, c'est-à-dire que $\overline{F(\vec{0}) F(\vec{u})}$ ne dépend que de la longueur de \vec{u} , et qu'on travaille sur un polycristal, l'intensité observée doit être moyennée sur toutes les orientations de \vec{u} , ce qui donne :

$$I_{\text{inc}} = N \sum_{p=0}^{\infty} Z_p \left[\overline{F(\vec{0}) F(\vec{u}_p)} - \overline{F(\vec{0})} \overline{F(\vec{u}_p)} \right] \frac{\sin k u_p}{k u_p} ,$$

où u_p représente la distance entre p_e voisins et Z_p le nombre de p^e voisins dans la structure considérée.

Dans le cas des neutrons, le facteur de structure se scinde en deux parties distinctes :

$$F(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \psi(\vec{r}) .$$

Le terme ϕ , appelé nucléaire, décrit l'interaction des noyaux avec le faisceau tandis que ψ , appelé magnétique, caractérise l'interaction du faisceau avec le moment porté par la maille. On ne tient pas compte dans ce calcul schématique de l'éventuelle dépendance en \vec{k} de ϕ et ψ , ce qui n'altère pas la validité des conclusions. L'intensité incohérente diffusée prend la forme classique :

$$I = I_n + I_{nm} + I_m .$$

$$I_n = N \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \left[\overline{\phi(0)\phi(u_n)} - \overline{\phi(0)}^2 \right] \frac{\sin k u_n}{k u_n}$$

$$I_{nm} = 2 N \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \left[\overline{\psi(0)\phi(u_n)} - \overline{\psi(0)} \overline{\phi(0)} \right] \frac{\sin k u_n}{k u_n}$$

$$I_m = N \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \left[\overline{\psi(0)\psi(u_n)} - \overline{\psi(0)}^2 \right] \frac{\sin k u_n}{k u_n} .$$

L'évaluation des intensités diffusées repose donc sur la connaissance des diverses moyennes figurant entre les crochets.

2. EXPRESSION DES DIFFERENTES MOYENNES

Le facteur de structure nucléaire dépend exclusivement de la nature de l'atome présent sur le site choisi. S'il vaut a pour un atome A et b pour un atome B au site \vec{r} , on a, p_0 étant le nombre de A sur le site :

$$\phi(r) = a p_0 + b(1-p_0) .$$

Le facteur de structure magnétique $\psi(r)$ est supposé proportionnel au moment porté par la maille, lui-même dépendant isotropiquement de l'environnement du site, c'est-à-dire qu'on peut le noter :

$$\psi(r) = f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) .$$

Ceci posé, les moyennes s'expriment en fonction des probabilités précédemment introduites, sous la forme :

$$\overline{\phi(O)\phi(u_n)} - \overline{\phi(O)}^2 = \sum_{p_0, q_0} \left[P_n(p_0, q_0) - P(p_0)P(q_0) \right] \left[a p_0 + b(1-p_0) \right] \left[a q_0 + b(1-q_0) \right] .$$

$$\begin{aligned} \overline{\psi(O)\phi(u_n)} - \overline{\psi(O)}\overline{\phi(O)} &= \sum_{p_0 \dots p_\alpha} \left[P_n(p_0, p_1 \dots p_\alpha, q_0) - P(p_0 \dots p_\alpha)P(q_0) \right] \\ &\quad f(p_0, p_1 \dots p_\alpha) \left[a q_0 + b(1-q_0) \right] . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\psi(O)\psi(u_n)} - \overline{\psi(O)}^2 &= \sum_{\substack{p_0 \dots p_\alpha \\ q_0 \dots q_\alpha}} \left[P_n(p_0 \dots p_\alpha, q_0 \dots q_\alpha) - P(p_0 \dots p_\alpha)P(q_0 \dots q_\alpha) \right] \\ &\quad f(p_0 \dots p_\alpha) f(q_0 \dots q_\alpha) . \end{aligned}$$

Il apparaît clairement qu'il n'y a de termes non nuls que si les probabilités conjointes ne sont pas dégénérées. Dans le cas d'un alliage

désordonné, les moyennes nucléaires sont toutes nulles sauf pour $n = 0$, c'est-à-dire que l'intensité nucléaire incohérente est indépendante de k . En revanche, les probabilités intervenant dans les moyennes nucléaire-magnétique et magnétique ne sont pas totalement dégénérées, ce qui implique une dépendance en k des intensités I_{nm} et I_m .

D'une manière générale, l'évaluation des moyennes ci-dessus demande la résolution de deux problèmes bien distincts : un problème configurationnel consistant à évaluer les diverses probabilités, et un problème plus spécifiquement physique consistant à déterminer la loi $f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$ décrivant la valeur du moment sur un site en fonction de son environnement. Le premier problème a été présenté au troisième chapitre avec ses limitations actuelles lorsqu'on est en présence d'ordre à courte distance.

La détermination de la loi $f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$ pose un problème différent, car il n'est en général pas possible de la déduire des résultats expérimentaux, le nombre de paramètres à ajuster étant trop grand même si on se limite à la seule couche de premiers voisins. Il s'agit de choisir un modèle simple cohérent avec l'expérience et on peut pour cela se guider sur l'idée que le moment porté par un site varie de façon monotone avec le nombre d'atomes A qui l'entourent. En dehors du modèle de Shull-Wilkinson¹ qui néglige les effets d'environnement en ne faisant dépendre f que de p_0 , il existe deux manières simples d'approcher une telle variation. La première consiste à supposer la fonction f linéaire :

$$f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha) = A + \sum_i A_i p_i .$$

C'est, à peu de chose près, le modèle proposé par Marshall², qui considère, lui, deux variations linéaires différentes suivant qu'on a affaire à un atome A ou un atome B . Cela correspond, dans les notations choisies, à rajouter dans f un terme en $p_0 p_i$, non linéaire celui-là.

La seconde, appelée souvent modèle de Jaccarino-Walker³,

se restreint à la couche de premiers voisins et est un modèle "tout ou rien" suivant que p_1 est d'un côté ou de l'autre d'un nombre critique p_c . Par exemple :

$$f(p_o, p_1) = 1 \text{ si } p_o = 1 \text{ et } p_1 \geq p_c$$

$$f(p_o, p_1) = 0 \text{ autrement.}$$

3. LE MODELE LINEAIRE

Si on reprend l'expression de f donnée précédemment, on obtient sans difficulté les différentes moyennes nécessaires au calcul des intensités I_{nm} et I_m .

$$\overline{\psi(0)\phi(u_n)} - \overline{\psi(0)\phi(0)} = (a-b) \sum_i A_i \left[\overline{p_i q_o} - Z_i c^2 \right]$$

$$\overline{\psi(0)\psi(u_n)} - \overline{\psi(0)}^2 = \sum_{ij} A_i A_j \left[\overline{p_i q_j} - Z_i Z_j c^2 \right].$$

Le calcul peut être poussé plus loin si l'on a affaire à un alliage totalement désordonné. Dans ce cas, $\overline{p_i q_o} = Z_i c^2$ sauf si le site q_o appartient à la couche i ($i=n$), ce qui donne :

$$\overline{p_n q_o} = (Z_n - 1)c^2 + c$$

et le résultat final s'écrit :

$$\overline{\psi(0)\phi(u_n)} - \overline{\psi(0)\phi(0)} = c(1-c)(a-b)A_n.$$

Le calcul de $\overline{p_i q_j}$ est un peu plus compliqué, mais se fait suivant la même méthode que celle présentée au §2 de la première partie. On obtient, toujours dans un alliage désordonné :

$$\overline{p_i q_j} = Z_i Z_j c^2 + m_{ij}(n) c(1-c),$$

où $m_{ij}(n)$ est, pour deux atomes n^e voisins, le nombre de sites i^e voisins de l'un et j^e voisins de l'autre. Ceci conduit à :

$$\overline{\psi(0)\psi(u_n) - \psi(0)^2} = c(1-c) \sum_{ij} A_i A_j m_{ij}(n).$$

Le terme d'interférence et le terme magnétique prennent alors les expressions suivantes :

$$I_{nm} = 2Nc(1-c)(a-b) \sum_n Z_n A_n \frac{\sin k u_n}{k u_n}$$

$$I_m = Nc(1-c) \sum_{ij} A_i A_j \sum_n Z_n m_{ij}(n) \frac{\sin k u_n}{k u_n}.$$

On peut montrer alors que les valeurs de I_{nm} et I_m pour $k = 0$ sont simplement reliées à la dérivée de l'aimantation par rapport à la concentration. En effet, l'aimantation s'écrit :

$$M = N \overline{f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)} = NA + Nc \sum_i A_i Z_i.$$

$$\frac{\partial M}{\partial c} = N \sum_i A_i Z_i.$$

$$\text{On a alors } I_{nm}(0) = 2Nc(1-c)(a-b) \sum_n Z_n A_n = 2c(1-c)(a-b) \frac{\partial M}{\partial c}$$

$$I_m(0) = Nc(1-c) \sum_{ij} A_i A_j \sum_n Z_n m_{ij}(n).$$

En évaluant de deux façons différentes le nombre total de paires de n^e voisins, on peut montrer que :

$$\sum_n Z_n m_{ij}(n) = Z_i Z_j,$$

expression qui, reportée dans $I_m(0)$, permet de l'écrire sous la forme :

$$I_m(0) = \frac{1}{N} c(1-c) \left(\frac{\partial M}{\partial c} \right)^2.$$

Cette expression est rigoureuse dans le cadre du modèle linéaire. Elle

devient approximative dans le cas du modèle de Marshall. En revanche, on peut montrer que la relation entre $I_{nm}(0)$ et $\frac{\partial M}{\partial c}$ reste vraie dans ce cas.

Le modèle purement linéaire est peu réaliste car il suppose un même effet de l'environnement sur un atome d'une espèce ou de l'autre. Le modèle de Marshall s'adapte mieux à la description d'un alliage binaire où le moment varie lentement avec le voisinage. Il est en particulier très commode pour tenir compte des effets d'environnement éloignés. Sa principale limitation est son incapacité à décrire des variations brusques de f avec le nombre de voisins. Les conclusions qu'on tire dans ce cas de l'utilisation du modèle perdent une bonne partie de leur crédibilité.

4. LE MODELE DE JACCARINO-WALKER

La fonction $f(p_0, p_1)$ est définie dans les conditions suivantes :

- Les atomes B ne portent pas de moment : $f(0, p_1) = 0$.
- Les atomes A portent un moment 1 si le nombre p_1 de leurs premiers voisins A est supérieur ou égal à un nombre p_c : $f(1, p_1) = 1$ si $p_1 \geq p_c$.
- Les atomes A ne portent aucun moment si $p_1 < p_c$:
 $f(1, p_1) = 0$ si $p_1 < p_c$.

Expression du terme incohérent nucléaire.

$P_0(p_0, q_0)$ étant la seule loi de probabilité non dégénérée dans un alliage désordonné, la seule quantité à évaluer est :

$$\overline{\phi(0)^2} - \overline{\phi(0)}^2 = (a-b)^2 \overline{[p_0 - c]^2} = c(1-c)(a-b)^2 .$$

$$I_n = Nc(1-c)(a-b)^2 .$$

Expression du terme d'interférence nucléaire-magnétique.

Dans le modèle choisi, les seules probabilités non dégénérées sont $P_0(p_0, p_1, q_0)$ et $P_1(p_0, p_1, q_0)$. Il suffit donc de calculer les deux quantités :

$$\overline{\phi(O)\psi(O)} - \overline{\phi(O)\psi(O)} \text{ et } \overline{\phi(O)\psi(u_1)} - \overline{\phi(O)\psi(O)}$$

$$\overline{\phi(O)\psi(O)} = a \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1}$$

$$\overline{\phi(O)\psi(O)} = [ac + b(1-c)] \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1}$$

$$\overline{\phi(O)\psi(O)} - \overline{\phi(O)\psi(O)} = (a-b)(1-c) \sum_{p_c}^{Z_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1} .$$

Le terme de somme représente la concentration c_m en atomes magnétiques.

$$\overline{\psi(O)\phi(u_1)} = a \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1-1}^{p_1-1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1} + b \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1-1}^{p_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1}$$

$$\overline{\psi(O)\phi(O)} = a \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+2} (1-c)^{Z_1-p_1} + b \sum_{p_c}^{Z_1} C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1+1} .$$

En utilisant la relation $C_{Z_1}^p = C_{n-1}^p + C_{n-1}^{p-1}$ et la relation $1-(1-c)=c$, on obtient en quelques lignes le résultat suivant :

$$\overline{\psi(O)\phi(u_1)} - \overline{\psi(O)\phi(O)} = (a-b) C_{Z_1-1}^{p_c-1} c^{p_c+1} (1-c)^{Z_1-p_c+1} .$$

On obtient alors l'intensité I_{nm} :

$$I_{nm} = 2N(a-b) \left[\sum_{p_1=p_c}^{Z_1} C_{Z_1}^{p_1} c^{p_1+1} (1-c)^{Z_1-p_1+1} + Z_1 C_{Z_1-1}^{p_c-1} c^{p_c+1} (1-c)^{Z_1-p_c+1} \frac{\text{sinku}_1}{ku_1} \right]$$

qui peut se mettre sous la forme (4) :

$$I_{nm} = 2N(a-b)c(1-c) \left[\frac{c_m}{c} + \left(\frac{dc_m}{dc} - \frac{c_m}{c} \right) \frac{\text{sinku}_1}{ku_1} \right] ,$$

c_m représentant la concentration en atomes magnétiques, ou l'aimantation à un facteur N près. On retrouve dans ce cas le résultat obtenu avec le modèle de Marshall :

$$I_{nm}(0) = 2(a-b)c(1-c) \left(\frac{\partial M}{\partial c} \right) .$$

Expression du terme incohérent magnétique.

On a à calculer les moyennes :

$$M_n = \overline{\psi(0)\psi(u_n) - \psi(0)^2} = \sum_{\substack{Z_1 \\ p_1=p_c \\ q_1=p_c}} P_n(1, p_1, 1, q_1) - P(1, p_1)P(1, q_1).$$

Si on tient à faire un calcul analytique général, il faut faire appel à l'expression générale des probabilités conjointes donnée au chapitre III. Compte tenu des remarques faites au paragraphe 5, seul un réseau C.F.C. permet une utilisation réaliste d'un modèle de Jaccarino-Walker. On continue donc le calcul dans ce cas particulier. Dans un tel réseau, on sait que la probabilité conjointe $P_n(1, p_1, 1, q_1)$ dégénère à partir du cinquième voisin. L'intensité magnétique incohérente comprend donc cinq termes :

$$I_m = N \left[M_o + 12M_1 \frac{\text{sink}u_1}{ku_1} + 6M_2 \frac{\text{sink}u_1\sqrt{2}}{ku_1\sqrt{2}} + 24M_3 \frac{\text{sink}u_1\sqrt{3}}{ku_1\sqrt{3}} + 12M_4 \frac{\sin 2ku_1}{2ku_1} \right].$$

Il est possible de présenter ce calcul d'une autre façon, comme dans la publication annexée. Le modèle "tout ou rien" de Jaccarino et Walker permet de considérer l'alliage comme un alliage binaire de sites magnétiques en concentration c_m et de sites non magnétiques (cf. §9, chap. 3). Du fait des corrélations des environnements, cet alliage est ordonné et a comme paramètres d'ordre :

$$\beta_n = \frac{M_n}{c_m(1-c_m)}.$$

On peut calculer numériquement les paramètres d'ordre magnétiques en fonction du nombre critique p_c et de la concentration. La figure 1 représente quelques résultats typiques. On constate que, pour un même p_c , les divers paramètres d'ordre ont la même variation en fonction de c et passent par un maximum aux alentours de $p_c/13$. Sur la figure 2, on donne également, suivant le nombre critique p_c choisi, l'allure de la courbe de diffusion aux petits angles attendue d'après le modèle, une fois soustrait le fond continu dû à la moyenne M_o .

On peut remarquer que la relation entre les intensités magnétiques à $K = 0$ et la dérivée de l'aimantation par rapport à la

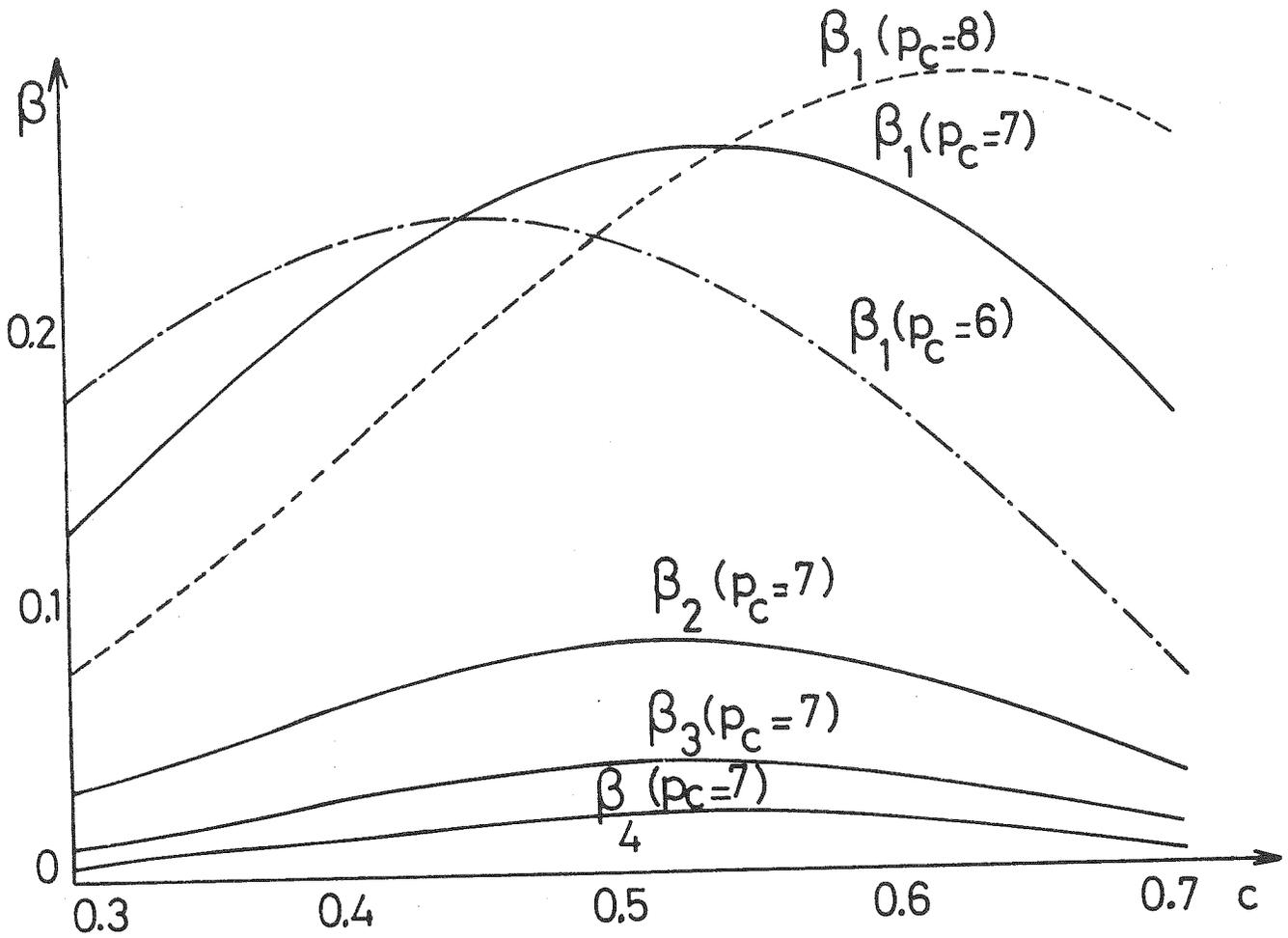


Figure 2 : Courbes de diffusion magnétique dans le cas d'un modèle de Jaccarino-Walker pour différentes valeurs de p_c .

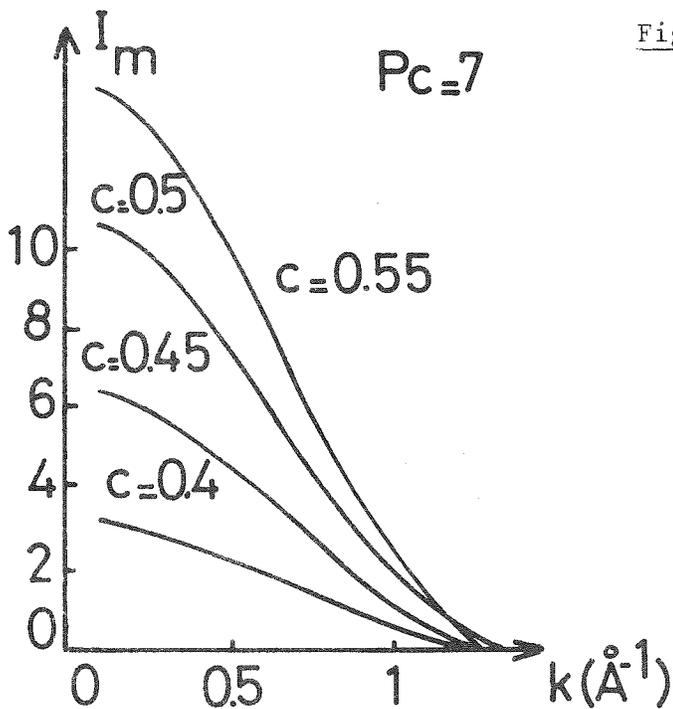
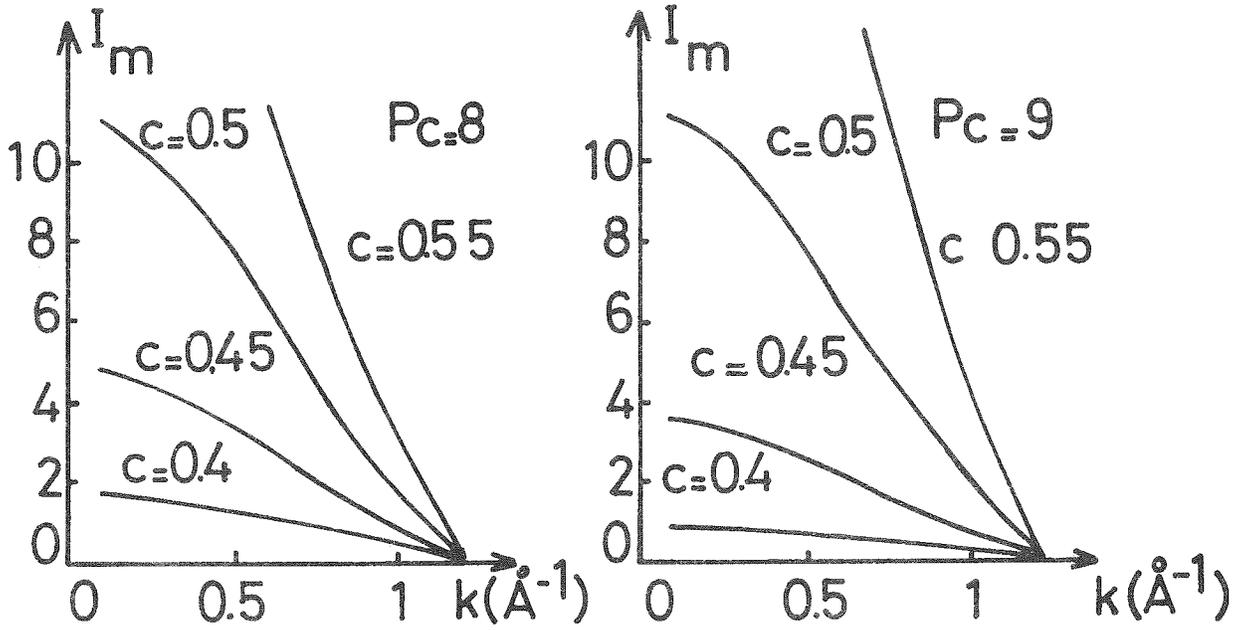


Figure 1 : Variation avec la concentration des paramètres d'ordre magnétiques pour différentes valeurs du nombre critique p_c choisi.

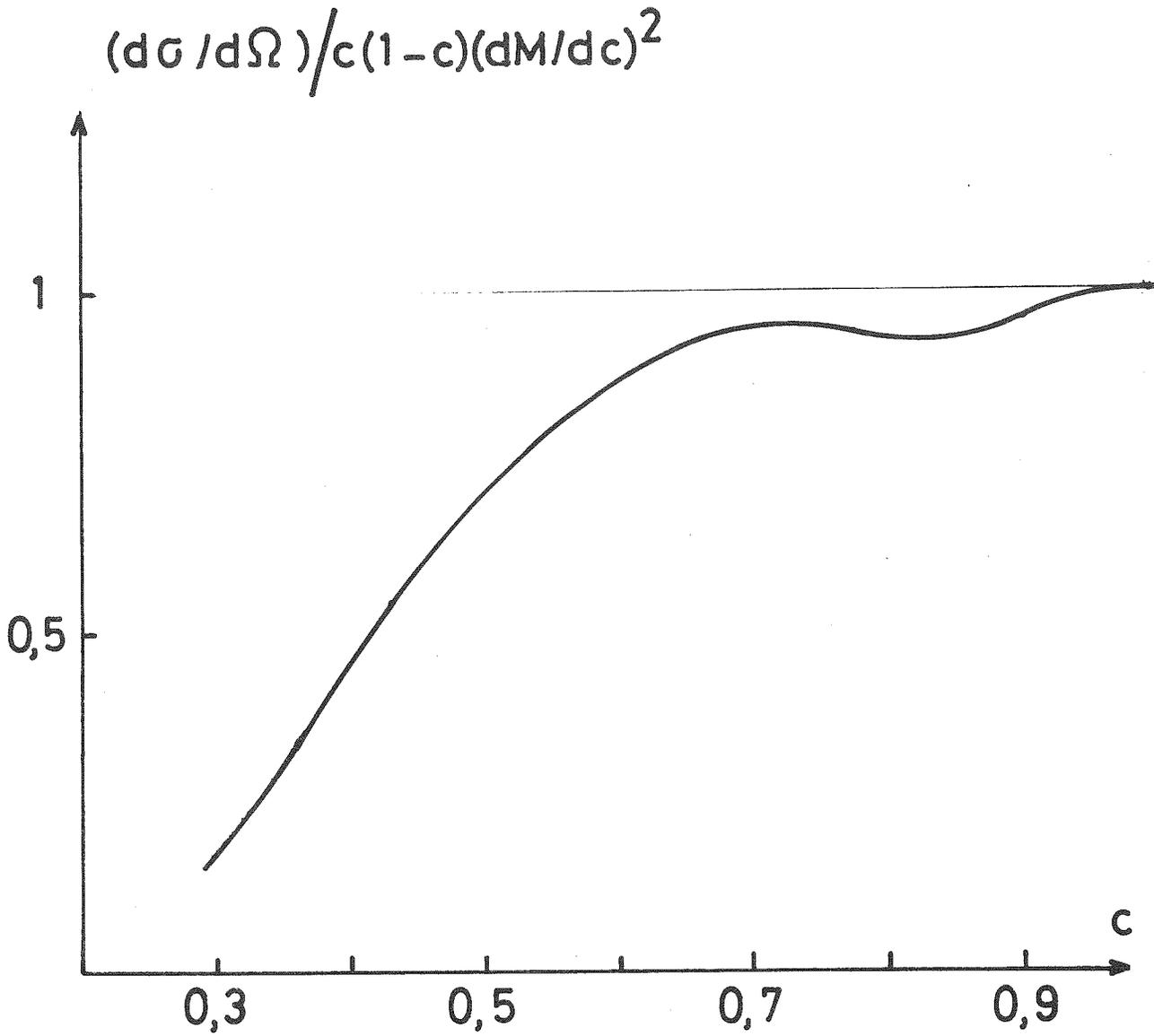


Figure 3 : Un modèle de Jaccarino-Walker avec $p_c = 8$ ne vérifie pas la relation entre $d\sigma/d\Omega|_{K=0}$ et dM/dc .

concentration où la probabilité d'avoir $p_1 < p_c$ est faible, c'est-à-dire où le modèle devient en pratique un modèle de Shull-Wilkinson. Dès qu'on s'en écarte, la relation n'est plus vérifiée, et leur rapport R est inférieur à 1 (fig. 3).

L'intérêt du modèle de Jaccarino-Walker est d'être le formalisme le plus simple permettant de rendre compte de ce qui se produit lorsque la fonction f n'est pas linéaire. L'observation d'un gros écart de R par rapport à 1 est une indication certaine d'une non-linéarité et incite à préférer ce modèle à un modèle de Marshall. La principale limitation qu'il présente est bien sûr de borner les effets d'environnement à la première couche de voisins, ce qui en restreint la portée quantitative.

5. DIFFUSION DES NEUTRONS DANS LE CAS D'ORDRE A COURTE DISTANCE

Le calcul de l'intensité nucléaire incohérente demande la connaissance des moyennes :

$$\overline{\phi(0)\phi(u_n)} - \overline{\phi(0)}^2 = \sum_{p_o, q_o} \phi(0)\phi(u_n) \left[P_n(p_o, q_o) - P(p_o)P(q_o) \right],$$

p_o et q_o représentant le nombre d'atomes A sur le site 0 et sur le site u_n . Si α_n est le paramètre d'ordre entre n^e voisins, cette expression devient :

$$\overline{\phi(0)\phi(u_n)} - \overline{\phi(0)}^2 = \alpha_n c(1-c)(a-b)^2,$$

ce qui permet d'écrire l'intensité nucléaire incohérente sous la forme :

$$I_n = Nc(1-c)(a-b)^2 \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \alpha_n \frac{\text{sink}u_n}{ku_n}$$

et les paramètres d'ordre apparaissent directement dans une mesure de la diffusion nucléaire.

Le calcul des autres termes dépend essentiellement de la connaissance des lois de probabilité conjointes en présence d'ordre

à courte distance, problème qui n'a pas de solution exacte à l'heure actuelle et qui a été discuté au § 11 du chapitre 3. Cependant, on peut remarquer que pour certaines formes particulières de la fonction f , les moyennes à calculer n'exigent pas la connaissance de la loi complète de probabilité.

C'est notamment le cas pour un modèle linéaire, où les intensités nucléaire-magnétique et magnétique se ramènent à l'évaluation des moyennes

$$\overline{p_i q_o} \quad \text{et} \quad \overline{p_i q_j}$$

qui peuvent s'exprimer en fonction des corrélations à deux particules. Pour deux atomes n^e voisins, on obtient les résultats suivants :

$$\overline{p_i q_o} - \overline{p_i} \overline{q_o} = c(1-c) \sum_j m_{ij}(n) \alpha_j$$

$$\overline{p_i q_j} - \overline{p_i} \overline{q_j} = c(1-c) \sum_{k\ell} m_{ik}(n) m_{j\ell}(k) \alpha_k$$

qui permettent d'obtenir exactement les intensités I_{mn} et I_n dans le cadre du modèle linéaire en fonction des paramètres d'ordre α_n et des quantités géométriques $m_{ij}(n)$.

Dans tous les autres cas, le calcul rigoureux conduit à l'évaluation de corrélations à plus de deux particules. Le modèle de Marshall demande l'évaluation de corrélations à trois et quatre particules, qui sont approchées par une méthode analogue à la méthode de superposition de Kirkwood, ce qui n'est valable que pour de faibles valeurs des paramètres d'ordre.

Pour un modèle de Jaccarino-Walker, la connaissance des lois de probabilité en présence d'ordre à courte distance est indispensable à l'évaluation des moyennes, qui s'écrivent alors :

$$\overline{\psi(0)\phi(u_n)} - \overline{\psi(0)} \overline{\phi(0)} = \sum_{P_1=P_c}^{Z_1} (a-b) \left[P_n(1, P_1, 1) - cP(1, P_1) \right]$$

$$\overline{\psi(0)\psi(u_n)} - \overline{\psi(0)}^2 = \sum_{p_1, q_1 = p_c}^{z_1} [P_n(1, p_1, 1, q_1) - P(1, p_1)P(1, q_1)] .$$

Ces moyennes sont nulles lorsque les probabilités conjointes dégènèrent. Cela se produit lorsqu'il n'y a plus de corrélation entre les voisinages. Dans le cas où on se restreint à un seul paramètre d'ordre non nul α , elles dégènèrent respectivement pour $n=5$ et pour $n=10$, alors que dans l'alliage désordonné, la dégénérescence a lieu pour $n=2$ et $n=5$ respectivement. L'ordre à courte distance a donc pour effet, en ajoutant des termes d'ordre plus élevé dans les intensités magnétiques, de resserrer les courbes vers les petites valeurs de k .

Pour les raisons déjà signalées précédemment, on ne dispose pas de connaissances fermes sur les probabilités conjointes qui permettent de donner une idée nette des intensités magnétique-nucléaire et magnétique. Aussi, les seules considérations quantitatives qu'il soit permis de faire sont sur les moyennes pour $n=0$, c'est-à-dire le fond continu des courbes $I_{nm}(k)$ et $I_m(k)$. On a en effet, si c_m est la concentration des atomes porteurs de moment :

$$\overline{\psi(0)\phi(0)} - \overline{\psi(0)} \overline{\phi(0)} = (a-b)(1-c)c_m$$

$$\overline{\psi(0)}^2 - \overline{\psi(0)}^2 = c_m(1-c_m) ,$$

relations qui sont les mêmes que pour un alliage désordonné.

En conclusion, il apparaît que le calcul exact en présence d'ordre à courte distance des courbes de diffusion nucléaire-magnétique et magnétique n'est possible que dans le cas non réaliste du modèle linéaire. Dans tous les autres cas, on ne peut traiter l'ordre à courte distance que comme une perturbation, ce qui conduit à des approximations difficilement évaluables et qui cessent vraisemblablement d'être valables lorsque les paramètres d'ordre sont supérieurs à 0,1. Tout progrès dans ce domaine passe nécessairement par une meilleure connaissance des lois de probabilité conjointes en présence d'ordre à courte distance. Comme on l'a signalé au chapitre pré-

cédent, la route est encore longue et on doit pour l'instant se contenter d'appréciations qualitatives ou d'approximations hasardeuses pour interpréter les courbes.

6. INFORMATION APPORTEE PAR LA DIFFUSION DES NEUTRONS - MOMENTS GEANTS

Les calculs des paragraphes précédents ont été conduits dans deux modèles simples de la fonction $f(p_0, p_1, \dots, p_\alpha)$ décrivant la valeur du moment sur un site en fonction de son environnement. Il va de soi qu'il s'agit d'exemples commodes donnés à titre d'application et que le calcul, dans un alliage désordonné, peut techniquement être mené à bien pour toute fonction f .

La diffusion nucléaire, qui ne dépend pas de la fonction f , donne accès aux paramètres d'ordre de l'alliage et permet ainsi théoriquement la détermination des lois de probabilité conjointes. Les intensités nucléaire-magnétique et magnétique donnent accès aux moyennes :

$$\overline{\psi(0)\phi(u_n)} - \overline{\psi(0)} \overline{\phi(0)} \quad \text{et} \quad \overline{\psi(0)\psi(u_n)} - \overline{\psi(0)} \overline{\psi(0)}$$

qui décrivent les corrélations entre atomes et moments et entre moments sur des sites n^e voisins. En tout état de cause, il est impossible de déduire la loi f des mesures de diffusion magnétique (dans un C.F.C. avec une loi limitée aux premiers voisins, il faut 20 valeurs pour la décrire alors qu'on ne dispose que de 7 moyennes non nulles au mieux dans un alliage désordonné). Il est donc toujours nécessaire de partir d'un modèle de f pour interpréter les mesures de diffusion.

Une des façons les plus imagées de traduire les corrélations entre les moments localisés sur chaque site est le terme de "moment géant". Il est séduisant de traduire la tendance à la ségrégation des moments en distinguant dans l'alliage des zones pauvres et des zones riches en moments et de représenter ces dernières comme une seule entité moyenne sur laquelle on fait des calculs. Compte tenu du nombre de paramètres ajustables, il est toujours possible

de donner ainsi une description quantitative des courbes observées. Cette image de "moment géant moyen" est très bien justifiée dans certains cas, comme l'alliage PdFe dilué. Dans cet alliage, les atomes de fer portent un moment constant et polarisent les atomes de la matrice Pd de leur voisinage. Dans la mesure où le fer est suffisamment dilué pour que les zones d'influence ne se recouvrent pas, les moments sont distribués dans l'alliage en amas identiques. Au contraire, dans le cas d'un modèle de Jaccarino et Walker, parler de moments géants pour interpréter les résultats de diffraction des neutrons est une aberration, puisque la seule chose observée est une fluctuation "plus que statistique" de la répartition des moments et qu'on ne peut donc pas définir les limites d'une quelconque zone "riche en moments".

Le terme de moment géant a en magnétisme une signification précise : un alliage contient des moments géants s'il présente, au-dessus de sa température de Curie, un comportement superparamagnétique, caractérisé par une valeur élevée du moment effectif contenu dans la constante de Curie. En d'autres termes, les moments appartenant à un même moment géant sont fortement couplés magnétiquement et fluctuent en phase avec la température. Cette notion de couplage magnétique entre moments n'entre pas dans les équations de la diffusion, qui ne décrit qu'une répartition géométrique de ceux-ci. Il est donc abusif de vouloir comparer quantitativement les "moments géants" déduits des mesures de neutrons aux moments géants moyens mesurés en susceptibilité. La comparaison quantitative n'est fructueuse que dans des cas comparables au PdFe, où les moments de la matrice, polarisés par les atomes magnétiques, les suivent nécessairement dans leurs fluctuations thermiques. Dans les autres cas, on peut seulement affirmer que l'existence de corrélations entre moments favorise l'occurrence de moments géants dans l'alliage, et une simple relation de proportionnalité peut être considérée comme satisfaisante.

7. CONCLUSIONS

Ce chapitre ne prétend nullement à l'originalité dans l'exposé des principes qui gouvernent la diffusion élastique diffuse des neutrons. Ceux-ci sont exposés beaucoup plus en détail dans l'article de revue de F. Gautier⁵, bien que les notations utilisées soient différentes. Son intérêt est à mon sens de fournir un outil directement utilisable pour calculer exactement, à partir de n'importe quel modèle local, les sections efficaces de diffusion, pourvu que l'on connaisse l'expression des probabilités mises en jeu. Le chapitre III en donne la formulation générale dans un alliage désordonné, et quelques principes d'approximation en présence d'ordre à courte distance.

Il est difficile de parler d'un traitement de la diffusion des neutrons sans le comparer à celui de Marshall, extensivement utilisé pour interpréter les courbes expérimentales. C'est un cas particulier du traitement proposé dans le cas où l'on peut considérer valablement que la valeur du moment dépend linéairement du nombre de voisins. Il est d'un maniement plus aisé mais ne doit pas outrepasser son domaine d'application sous peine de conduire à des conclusions sans valeur. Dans ce cas, il faut revenir au modèle général et le modèle de Jaccarino-Walker peut donner une idée plus exacte de la réalité sans que les calculs soient excessifs.

Incidentement, ce dernier exemple fournit une illustration de la non validité de formules présentées par Marshall comme générales. La figure 3 montre en particulier que la relation :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_m (k=0) = c(1-c) \left(\frac{dM}{dc} \right)^2$$

n'est pas suivie par un modèle local du type tout ou rien. Ce point mérite d'être signalé, car certains auteurs l'utilisent encore comme une vérité première pour analyser leurs résultats.

REFERENCES

- 1 - C.G. Shull and M.K. Wilkinson, Phys. Rev. 97, 304 (1955).
- 2 - W. Marshall, J. Phys. C 1, 88 (1968).
E. Balcar and W. Marshall, J. Phys. C 1, 966 (1968).
- 3 - V. Jaccarino and L.R. Walker, Phys. Rev. Letters 15, 258 (1965).
- 4 - K. Matho, Communication non publiée.
- 5 - F. Gautier, Ann. Phys. 8, 251 (1973).

CHAPITRE V

L'ALLIAGE CuNi

1. INTRODUCTION

L'étude de l'alliage CuNi a fait l'objet de deux publications du C.R.T.B.T. auxquelles j'ai participé et qui sont jointes à la fin de ce chapitre. La première s'intéresse plus particulièrement à la rapide variation de la partie magnétique entre les concentrations de nickel 0,4 et 0,6 et présente un modèle de Jaccarino-Walker qui décrit assez bien les phénomènes dans cette zone. La seconde s'intéresse aux alliages à faible concentration en nickel et à la susceptibilité de la partie non magnétique déterminée à partir de la pente finale des courbes d'aimantation.

A la suite de ces deux publications, d'autres alliages ont été mesurés en aimantation à $T = 1,4$ K dans des champs allant jusqu'à 150 kOe. L'ensemble des résultats expérimentaux disponibles actuellement sont reportés sur les figures 1 et 2. Il s'agit donc de proposer un modèle permettant de décrire :

- La rapide variation de l'aimantation pour des concentrations $c < 0,6$.
- L'augmentation régulière de la susceptibilité pour $c < 0,3$.
- La rapide augmentation de celle-ci entre 0,3 et 0,45 et sa décroissance ensuite.

Ce modèle devra permettre également d'interpréter les autres propriétés observées dans cette zone.

L'analyse des résultats expérimentaux est soumise à un certain nombre de restrictions : Tout d'abord, si l'alliage CuNi présente aux faibles concentrations un comportement essentiellement non magnétique, et aux fortes concentrations un comportement bien magnétique qui a été une des meilleures illustrations du modèle des bandes rigides, pour les concentrations intermédiaires, entre 0,3 et 0,6, il est nécessaire d'introduire une contribution presque magnétique pour interpréter les résultats. En particulier, les mesures faites en champ intense montrent une courbure résiduelle des courbes d'aimantation importante pour des échantillons de concentration 0,34, 0,36, 0,38 et 0,4. Suivant qu'on prend la tangente à la courbe dans 60 kOe ou dans

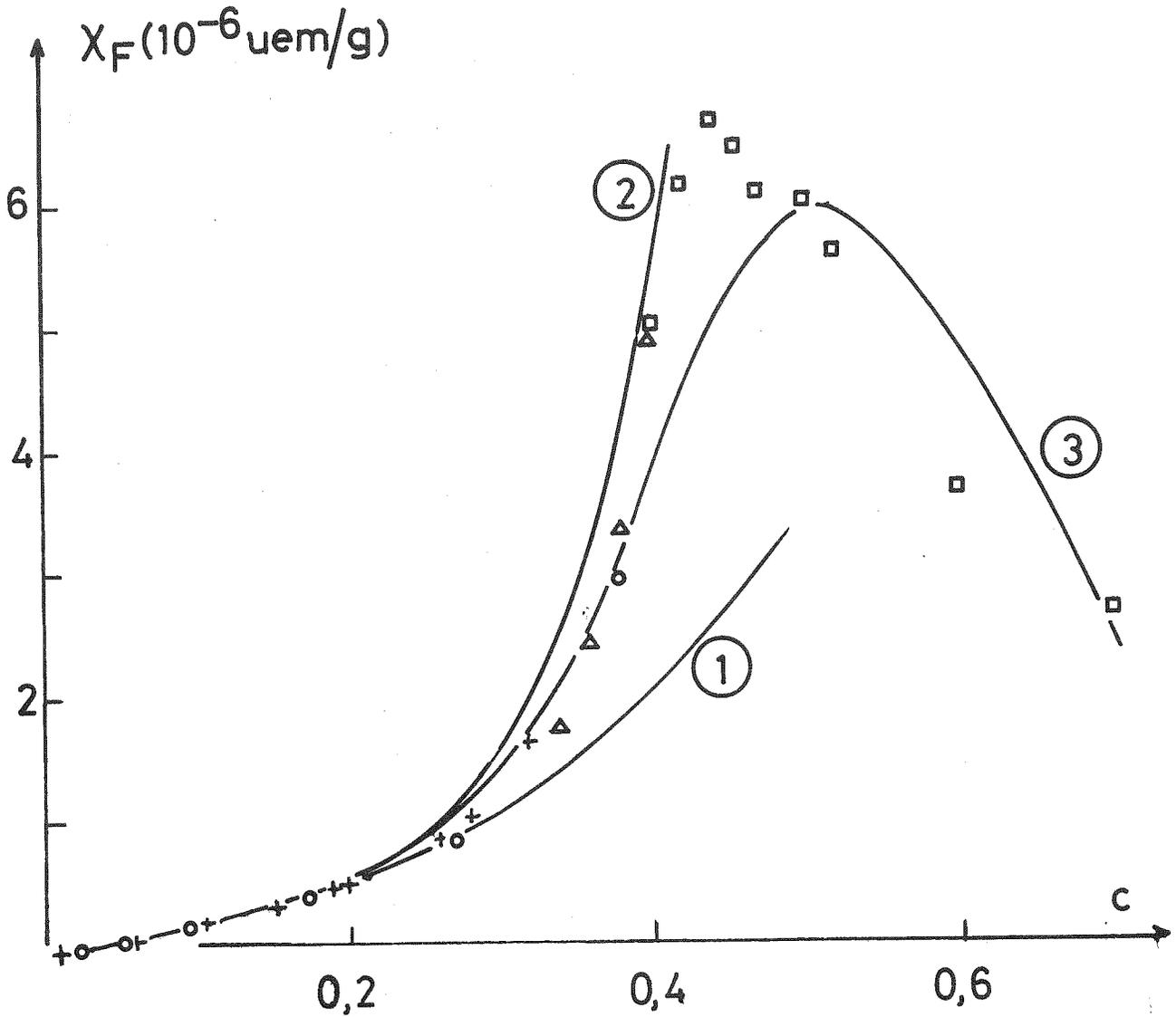


Figure 1 : Evolution de la susceptibilité non magnétique de CuNi en fonction de la concentration.

- Courbe 1 : en considérant une décroissance linéaire de T_K jusqu'à 0 pour $p_c = 9$ premiers voisins Ni.

- Courbe 2 : en considérant une décroissance linéaire de T_K jusqu'à $10^{-2} T_K(0)$ pour $p_c = 8$.

- Courbe 3 : en considérant en plus que les atomes à 8 premiers voisins Ni sont polarisés à saturation par les premiers voisins magnétiques.

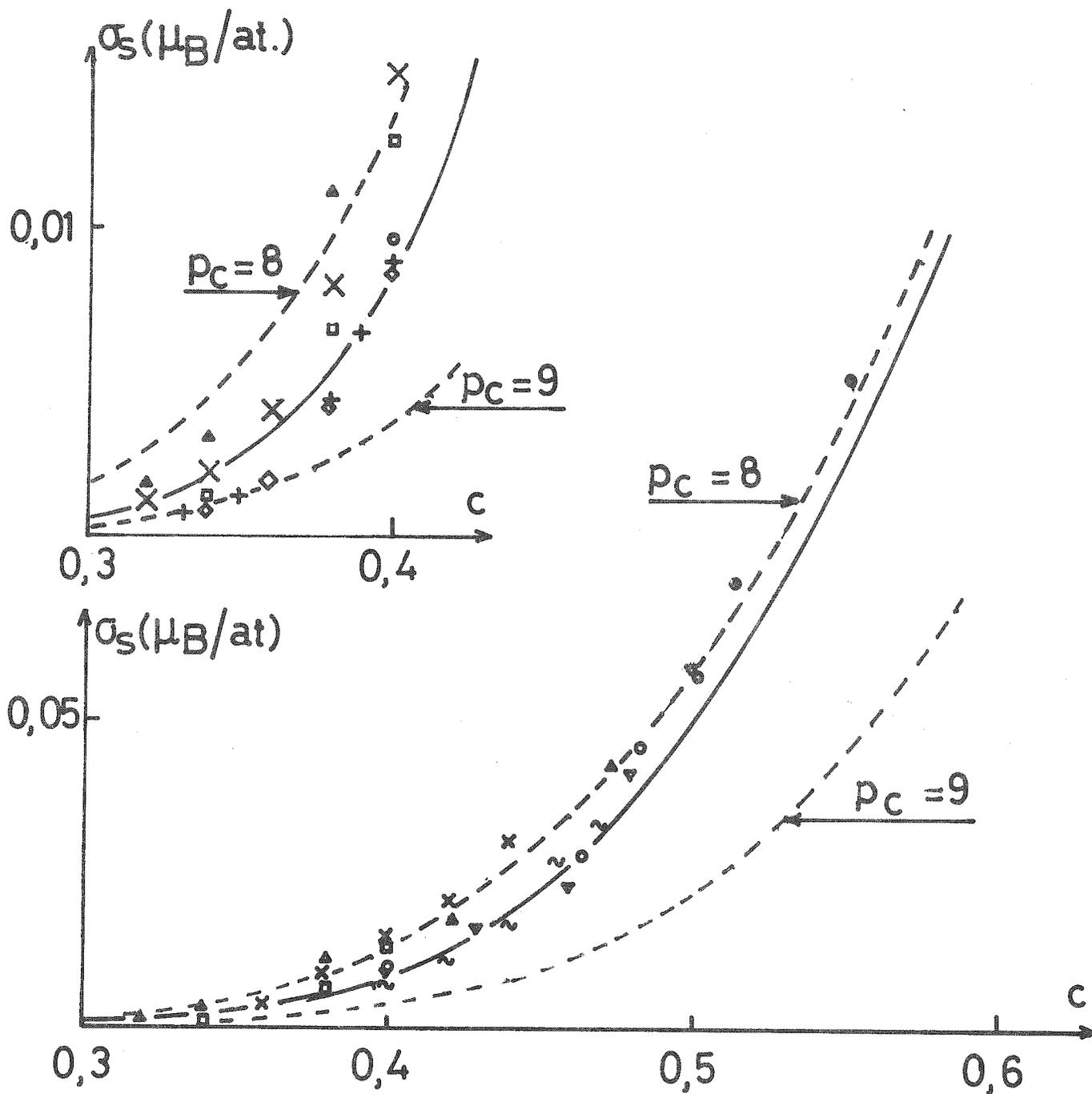


Figure 2 : La courbe en traits pleins est tracée dans les mêmes hypothèses que la courbe 3 de la figure 1.

120 kOe, on peut obtenir des valeurs de σ_s et de χ_F qui diffèrent de 20 à 30 %. Pour obtenir des résultats comparables, on a systématiquement pris la tangente dans 60 kOe pour tous les échantillons.

D'autre part, la présence possible d'impuretés de fer peut affecter notablement la valeur de σ_s , surtout pour les faibles concentrations en nickel. Les études systématiques du CuNiFe, faites par TISSIER, montrent que quelques ppm de fer suffisent à interpréter les résultats aberrants obtenus pour la partie magnétique des CuNi de concentration inférieure à 0,3.

Ainsi, on doit considérer que les mesures de susceptibilité sont quantitativement valables en dessous de 0,3 et constituent plutôt un ordre de grandeur au-dessus. Au contraire, les mesures d'aimantation sont d'autant plus significatives que le matériau est plus magnétique et que la contribution presque magnétique est plus faible relativement.

Un autre fait perturbateur dans l'analyse des résultats expérimentaux est l'existence d'un ordre à courte distance dans l'alliage dont on connaît mal la variation avec la concentration. Les mesures dont on dispose à l'heure actuelle tendent à montrer que le premier paramètre d'ordre est prépondérant^{1,2,3,4} pour des concentrations en nickel supérieures à 0,5 et il semble bien que, pour des alliages de concentration $< 0,2$, il n'y ait pas d'ordre à courte distance. En l'absence de données expérimentales pour $0,2 < c < 0,5$, l'ordre à courte distance est souvent invoqué, lorsqu'un modèle décrit imparfaitement l'expérience. Il me semble préférable de l'ignorer et d'accepter qu'un modèle décrive imparfaitement le comportement critique de l'alliage, compte tenu des divers paramètres qu'on maîtrise mal.

2. LE MODELE PROPOSE

On suppose donc l'alliage parfaitement désordonné. Dans cet alliage, le comportement magnétique de chaque atome de nickel, régi par sa température caractéristique T_K , dépend uniquement du nombre p_1 de

premiers voisins Ni. Il s'agit donc de choisir la fonction $T_K(p_1)$ qui rend le mieux compte de l'ensemble des phénomènes observés.

Pour interpréter la rapide variation de la partie magnétique dans la zone de concentration $\{0,3, 0,5\}$, il est nécessaire de supposer que $T_K \approx 0$ pour les grandes valeurs de p_1 . Le modèle de Jaccarino-Walker proposé dans la première publication revient en fait à supposer que $T_K = 0$ pour $p_1 \geq 8$, ce qui entraîne une variation de l'aimantation de la forme :

$$\sigma_s = \mu \sum_8^{12} P(1, p_1),$$

et décrit assez bien les résultats expérimentaux.

Si on extrapole à concentration nulle la susceptibilité par atome de nickel (fig. 3), on trouve que la susceptibilité d'un nickel isolé est de l'ordre de 2.10^{-6} uem/g, ce qui conduit à une valeur de T_K de l'ordre de 1650 K pour $p_1 = 0$. De plus, on peut avoir une idée de $T_K(1)$ à partir de la pente de la tangente à la courbe précédente, tracée en pointillés sur la figure 3, et qui vaut environ $0,25.10^{-5}$ c. En effet, aux faibles concentrations, seuls existent des atomes de nickel isolés et des atomes ayant un seul premier voisin nickel, de sorte qu'on peut écrire la susceptibilité de l'alliage sous la forme suivante, une fois le cuivre retranché :

$$\chi \approx P(1,0) \frac{\mathcal{C}}{T_K(0)} + P(1,1) \frac{\mathcal{C}}{T_K(1)} .$$

Si on développe cette expression en se limitant aux seuls termes en c et en c^2 , on obtient, compte tenu de l'expression des probabilités :

$$P(1,0) = c(1-c)^{12}$$

$$P(1,1) = 12c^2 (1-c)^{11}$$

$$\frac{\chi}{c} = \frac{\mathcal{C}}{T_K(0)} [1 - 12c + \dots] + 12c(1 + \dots) \frac{\mathcal{C}}{T_K(1)}$$

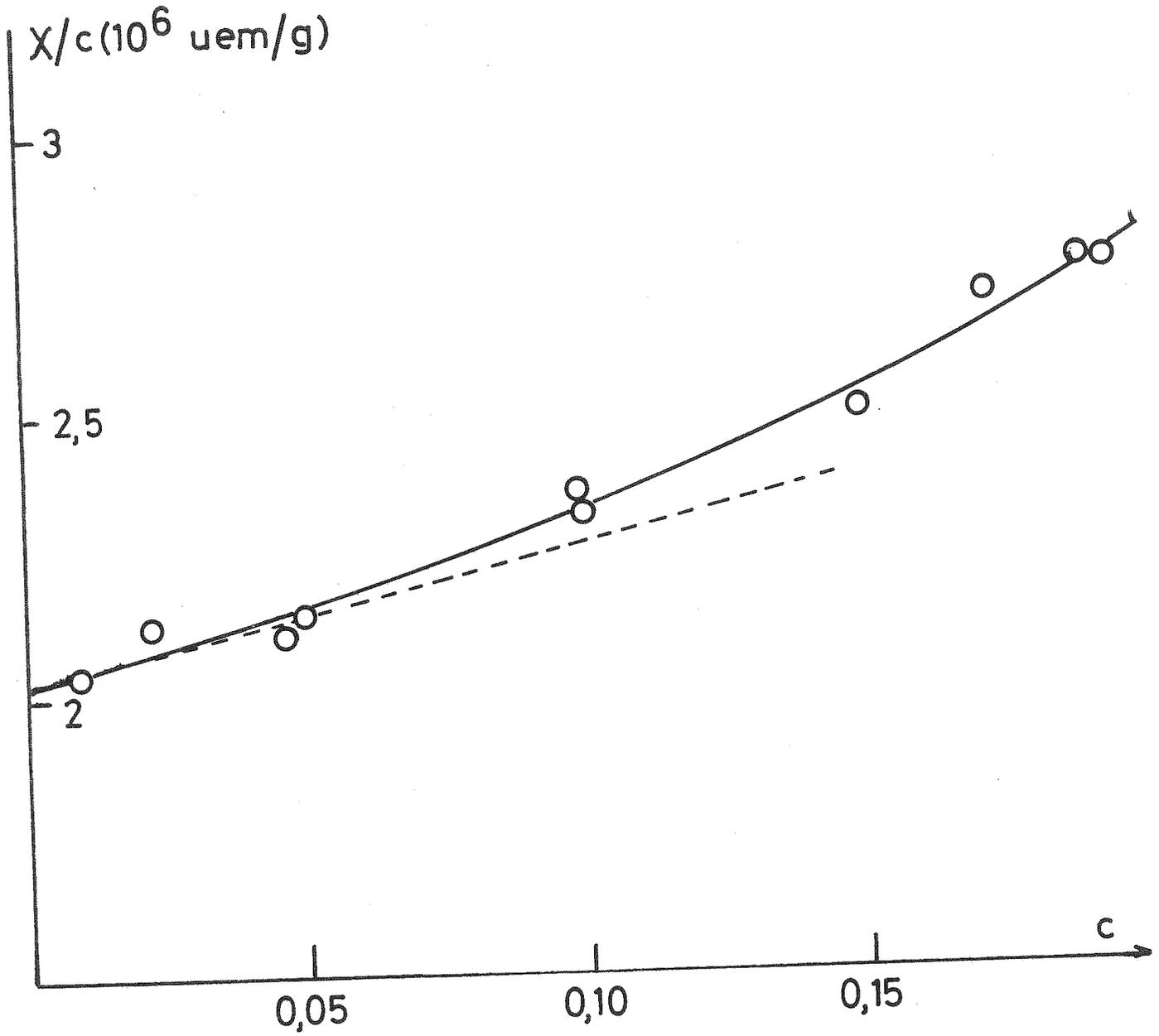


Figure 3 : Variation de la susceptibilité moyenne d'un atome de nickel en fonction de la concentration.

$$= \chi_0 \left[1 + 12c \frac{T_K(0) - T_K(1)}{T_K(0)} \right].$$

On en tire facilement un ordre de grandeur de $\frac{T_K(1)}{T_K(0)}$ qui vaut entre 0,8 et 0,9 suivant le choix de la tangente à la courbe.

On peut donc prévoir pour la courbe $T_K(p_1)$ un comportement du type décrit sur la figure 4 : décroissance sensiblement linéaire pour les faibles valeurs de p_1 , et arrivée à 0 avec une tangente horizontale pour les grandes valeurs de p_1 .

Une façon simple d'approcher cette courbe est de la représenter par une décroissance linéaire de T_K avec p_1 jusqu'à une valeur critique p_c pour laquelle T_K s'annule, T_K restant constamment nul pour $p_1 \geq p_c$ (courbe en pointillés de la figure 4a).

$$T_K(p_1) = T_K(0) \left[1 - \frac{p_1}{p_c} \right] \text{ si } p_1 < p_c$$

$$T_K(p_1) = 0 \text{ si } p_1 \geq p_c.$$

On voit clairement que tous les atomes de nickel entourés de $p_1 < p_c$ premiers voisins de nickel auront dans ce modèle un T_K au maximum égal à T_{K_0} / p_c , soit en tout état de cause supérieur à 100 K, et auront un comportement non magnétique pour des mesures à basse température. Ils contribuent donc à la susceptibilité non magnétique qui s'écrit :

$$\chi_F = \sum_{p_1 < p_c} \chi(0) \frac{P(1, p_1)}{1 - p_1/p_c}.$$

Ce modèle, qui est essentiellement le même que celui adopté dans la deuxième publication, conduit à choisir une valeur de p_c comprise entre 8 et 10 pour décrire correctement les résultats expérimentaux entre 0 et 0,3. Toutefois, il est inadéquat pour décrire la rapide variation de susceptibilité non magnétique au-dessus de 0,3 (courbe 1 de la figure 1, tracée avec $p_c = 9$).

Parallèlement, dans ce modèle, tous les atomes entourés de $p_1 \geq p_c$ premiers voisins de nickel ont un comportement magnétique et

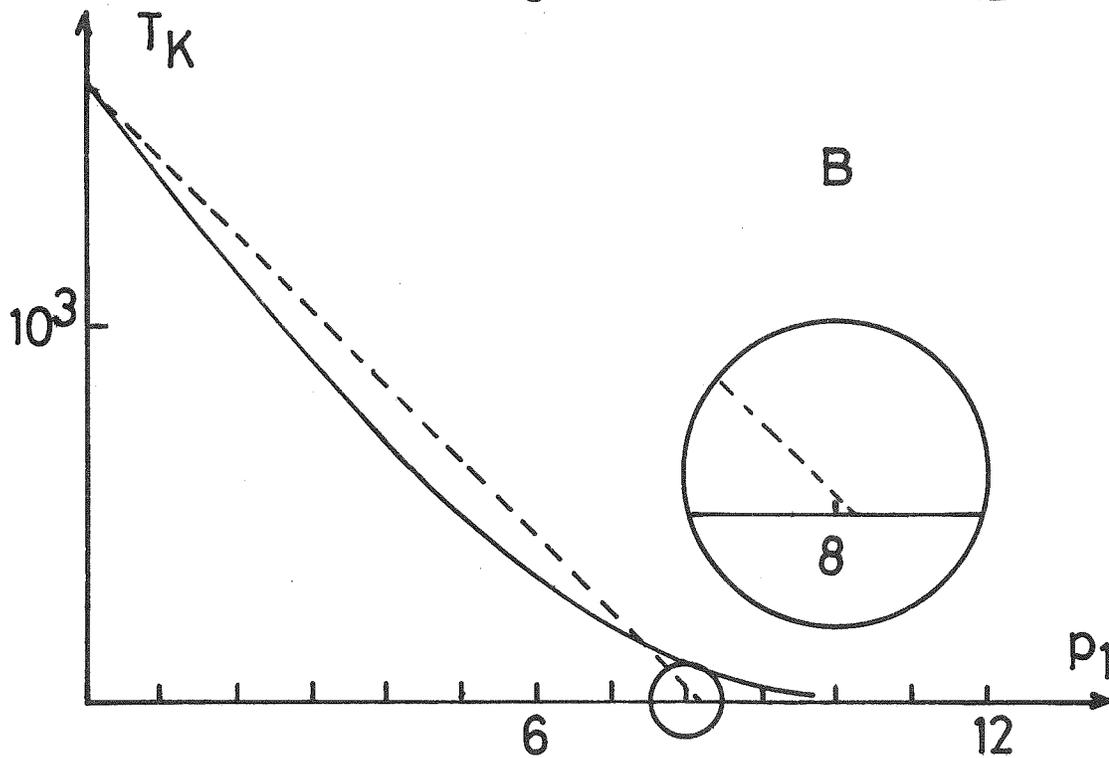
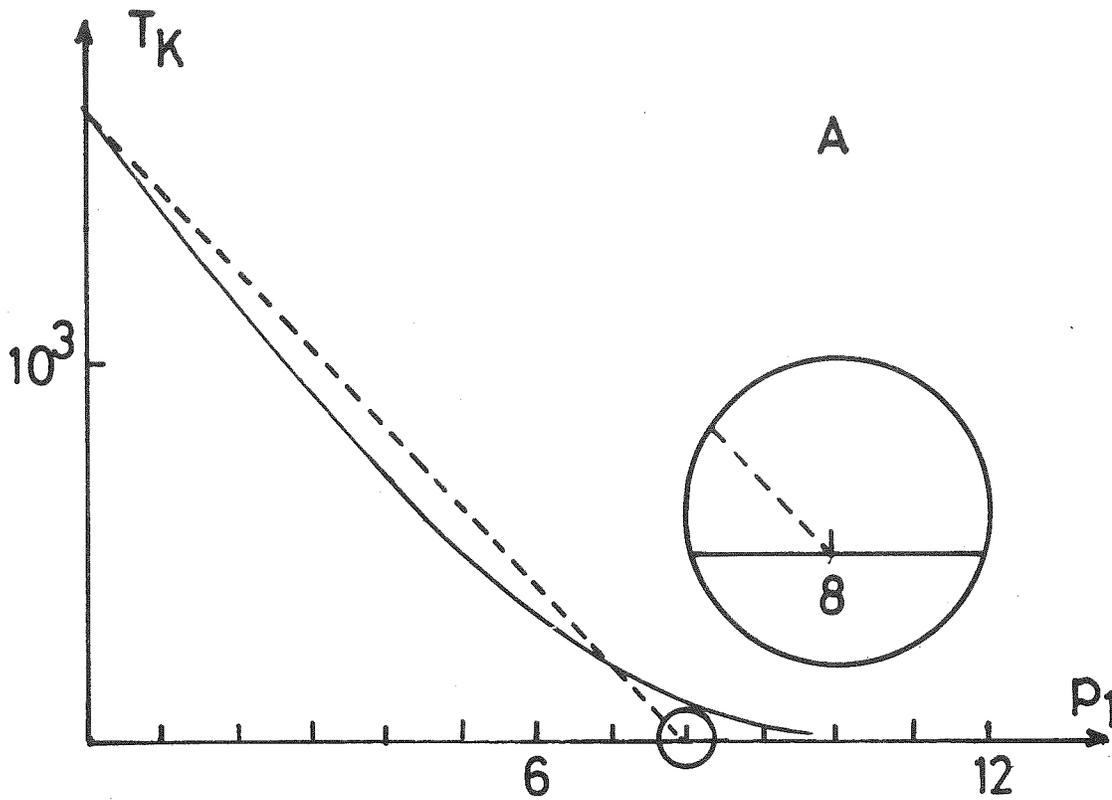


Figure 4 : Deux modèles pour décrire la susceptibilité des atomes non magnétiques.

- A) Par une décroissance linéaire de T_K jusqu'à 0 pour $p_1 = 8$.
- B) Par une décroissance linéaire de T_K jusqu'à ϵ pour $p_1 = 8$.

contribuent à l'aimantation σ_s . Si on prend un modèle de Jaccarino-Walker pour la décrire, chaque atome ayant le même moment μ , on obtient :

$$\sigma_s = \mu \sum_{P_1 \geq p_c} P(1, P_1) .$$

La confrontation avec les résultats expérimentaux (fig. 2) conduit à conclure que, si $p_c = 8$ correspond à une bonne description des valeurs expérimentales pour $c > 0,45$, pour les faibles concentrations (0,3-0,4), $p_c = 9$ semble mieux adapté.

Le défaut principal du modèle, qui a par ailleurs donné bien des satisfactions, est évidemment de ne pas envidager de comportements magnétiques intermédiaires, avec des T_K de l'ordre de 10 K, qui apparaissent comme très vraisemblables, et en tout cas capables de donner une explication qualitative à l'ensemble des phénomènes observés. Bien que ce soit un peu hasardeux, compte tenu du nombre de paramètres pouvant jouer par ailleurs, je vais essayer maintenant de proposer une variante au modèle précédent pour introduire une partie presque magnétique.

3. LE MODELE MODIFIE

On suppose toujours une décroissance linéaire du T_K avec p_1 , mais la valeur pour laquelle T_K s'annule n'est plus entière. On dispose alors d'un autre paramètre qui est cette fois le plus petit T_K non nul, qui décrit le comportement d'un atome de Ni entouré de $p_c - 1$ premiers voisins. Si on pose $T_K(p_c - 1) = A T_K(0)$, on obtient alors (fig. 4b) :

$$T_K(p_1) = T_K(0) \left[1 - (1-A) \frac{p_1}{p_c - 1} \right] \quad \text{si } p_1 < p_c$$

$$T_K(p_1) = 0 \quad \text{si } p_1 \geq p_c .$$

Si on calcule la susceptibilité non magnétique comme précédemment, il est facile de voir que seule celle des atomes ayant $p_c - 1$ premiers voisins Ni est fortement modifiée. Donc tant que $P(1, p_c - 1)$

sera très faible, la susceptibilité variera en fonction de c comme dans le cas précédent. Au contraire, lorsque le nombre d'atomes presque magnétiques devient appréciable, la susceptibilité augmente beaucoup plus vite que dans le cas précédent. La courbe 2 de la figure 1, calculée avec $p_c = 9$ et $A = 10^{-2}$ illustre ces considérations et permet de justifier la soudaine augmentation de χ_F avec la concentration. Cependant, elle ne rend pas compte du passage par un maximum de χ_F entre 0,4 et 0,5. Si on examine la contribution à cette susceptibilité des atomes de nickel en fonction du nombre p_1 de leurs premiers voisins nickel, calculée pour $p_c = 9$ et $A = 0,01$, on obtient le tableau suivant :

p_1	$\chi(p_1)$ (10^{-4} uem/mole)
0	1, 1 8 5 9
1	1, 3 5 3 4
2	1, 5 7 6 0
3	1, 8 8 6 2
4	2, 3 9 5 8
5	3, 1 1 0 7
6	4, 6 0 5 6
7	8, 8 6 6 9
8	1, 1 8 5 9 10^2

Lorsqu'on compare ces susceptibilités à celle du palladium ($5,67 \cdot 10^{-4}$ uem/mole), on constate que les atomes de nickel avec $p_1 = 7$ et 8 ont une susceptibilité plus forte que celle du palladium. On peut donc s'attendre à ce qu'ils soient polarisés par les atomes magnétiques voisins de manière comparable aux atomes de Pd dans PdFe. Compte tenu du fait que les nickel avec 8 premiers voisins Ni ont une susceptibilité 20 fois plus importante que celle du palladium, leur polarisation peut être presque totale et proche de la saturation, alors que, pour $p_1 < 8$, elle devient de plus en plus faible.

Comme il est parfaitement vain de vouloir construire un modèle réaliste des phénomènes de polarisation qui dépendent de trop de paramètres ajustables, on se contentera d'en donner une grossière évaluation en posant que seuls sont polarisés les atomes avec $p_1 = 8$ qui ont au moins un atome magnétique en premier voisin, cette polarisation étant totale et correspondant à une saturation. Tous les autres

atomes ne sont pas polarisés. Il est facile de calculer ainsi la proportion d'atomes presque magnétiques polarisés qui passe de 20 % pour $c = 0,3$ à 88 % pour $c = 0,55$. Ces atomes ne contribuent pas à la susceptibilité finale et vont contribuer à l'aimantation. Lorsqu'on les retire du calcul de susceptibilité précédent, on passe sur la figure 1 de la courbe 2 à la courbe 3. Si on les reporte dans l'aimantation, on obtient la courbe en traits pleins de la figure 2. On obtient ainsi, compte tenu de la dispersion des points expérimentaux, une description convenable de l'aimantation σ_s et de la susceptibilité χ_F pour des concentrations inférieures à 0,6.

4. LES CRITIQUES DU MODELE

La première critique qu'on peut faire à ce modèle est de ne pas donner une description correcte des phénomènes au-dessus d'une concentration de 0,6. On peut répondre qu'il n'y a rien d'anormal à cela, le modèle ayant été conçu pour $c < 0,6$, en considérant que, pour des concentrations supérieures, le magnétisme de bande constitue une bonne description de la variation de σ_s avec c . Cette réponse laisse tout de même insatisfait si l'on ne peut donner une idée du passage d'un modèle local à un modèle de bande. De plus, depuis quelques années, on a mis en évidence, notamment par des mesures de diffraction de neutrons^{2,3,4,5} la persistance d'un modèle local pour l'apparition d'un moment sur un atome de nickel aux fortes concentrations. Il est alors indispensable, si l'on veut étendre le modèle, d'abandonner le principe du tout ou rien et de supposer que le moment d'un atome de nickel varie suivant la richesse en nickel de son environnement. On peut alors décrire correctement la variation de σ_s avec la concentration dans toute la gamme. Le premier modèle dans ce sens est dû à Beck⁶ et utilise un luxe de paramètres ajustables, incluant les effets de seconds voisins. Par la suite, Ito et Akimitsu⁵ ont proposé un modèle où le moment est nul jusqu'à $p_c = 8$, et croît ensuite linéairement, et qui semble satisfaisant. D'autres auteurs ont utilisé une démarche quelque peu différente, en considérant que le moment d'un atome de nickel dépend à la fois du nombre de ses premiers voisins Ni et du nombre des voisins magnétiques^{3,4,7,8}, ce qui revient à prendre en compte les phénomènes de polarisation. On peut reprocher

à ce modèle de conduire à une concentration critique bien définie par un phénomène collectif⁷, ce qui ne correspond pas à la réalité des faits observés.

Une autre critique est la présence d'ordre à courte distance dans l'alliage, qui modifie à coup sûr les interprétations quantitatives. Comme on l'a signalé au début de ce chapitre, on ne dispose pas de données expérimentales entre 0,2 et 0,5 ; on peut simplement avancer que le premier paramètre d'ordre est prépondérant et croît depuis ≈ 0 pour $c = 0,2$ à $\approx 0,1$ pour $c = 0,5$. Sur la figure 5, on a tracé les trois courbes correspondant à

$$\sigma_s = \sum_{p_c}^{12} P(1, p_1)$$

- 1 : Pour $p_c = 8$ avec un paramètre d'ordre nul
- 2 : Pour $p_c = 9$ avec un paramètre d'ordre de 0,05
- 3 : Pour $p_c = 9$ avec un paramètre d'ordre de 0,1.

On constate que la courbe 2 explique bien les valeurs à faible concentration, alors que la courbe 3 est au-dessus des points expérimentaux, qui s'en rapprochent quand c augmente, en accord avec l'idée d'un paramètre d'ordre croissant.

Si on compare la figure 2 et la figure 5, on constate qu'on dispose de deux explications également vraisemblables de la variation de l'aimantation σ_s avec la concentration, entre lesquelles on ne peut choisir puisqu'elles interviennent certainement toutes les deux. Dans cette mesure, et compte tenu des incertitudes sur la détermination de σ_s , il est vain de s'engager plus avant dans un modèle quantitatif détaillé. On peut toutefois avoir une idée des rôles respectifs de l'ordre à courte distance et des phénomènes de polarisation dans l'affinement du modèle brut de Jaccarino-Walker, et les mesures de diffusion des neutrons sont en cela un auxiliaire précieux.

5. LA DIFFUSION DES NEUTRONS DANS CuNi

La diffusion nucléaire permet d'avoir une mesure des para-

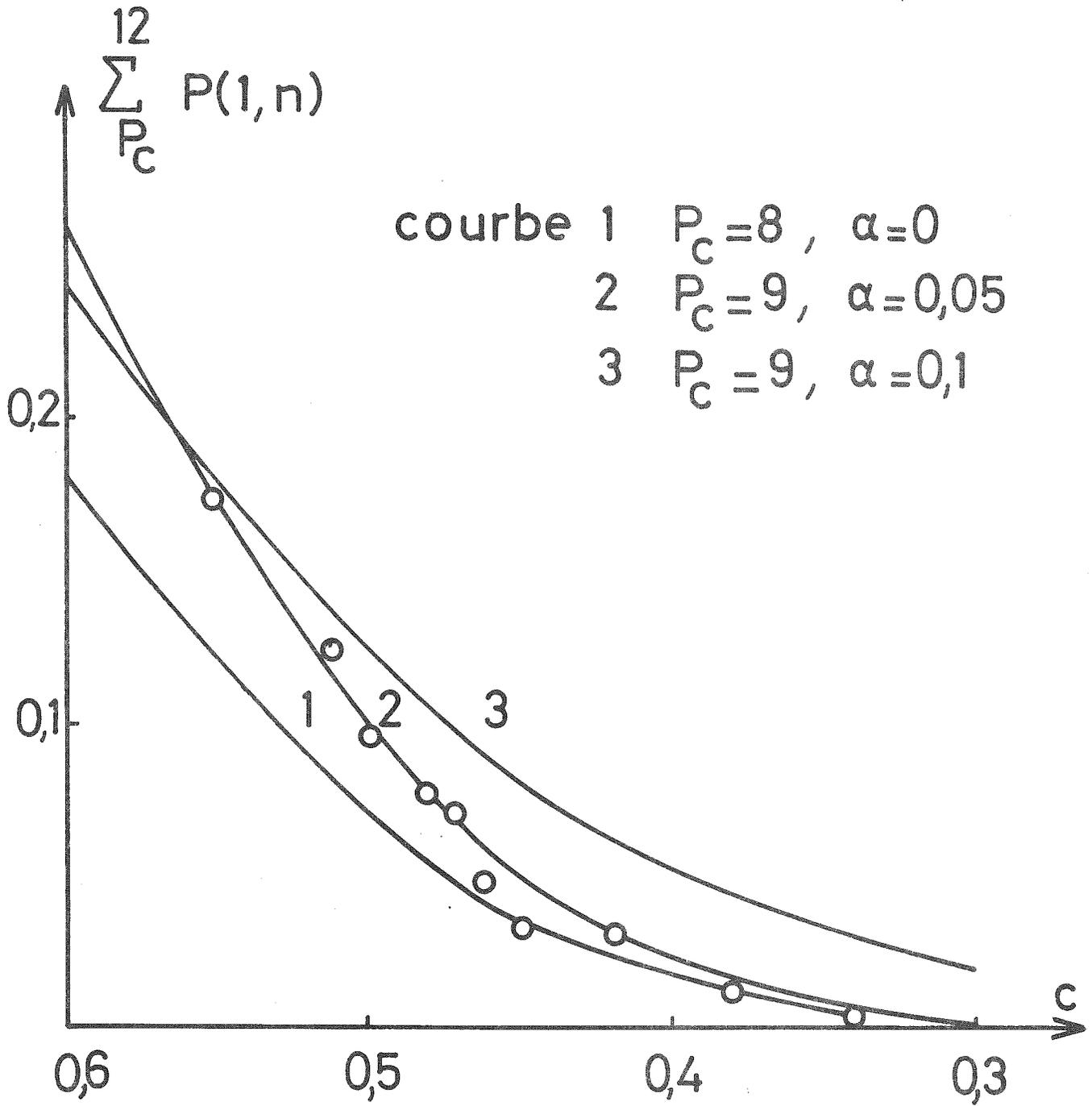


Figure 5 : Variation de l'aimantation avec la concentration comparée à différents modèles de Jaccarino-Walker.

mètres d'ordre chimiques, et on dispose à l'heure actuelle de suffisamment de mesures sur des alliages de concentration supérieure à 0,5^{2,3,4,5}. Il est bien connu que l'ordre chimique dépend fortement du traitement thermique effectué. Aussi, bien que les mesures des différents auteurs aient porté sur des échantillons ayant subi à peu près le même traitement (recuit d'homogénéisation à $T \sim 1000^\circ\text{C}$ suivi d'une trempe à l'eau), les résultats ne se recoupent pas parfaitement. Actuellement, on peut dire que l'ordre est principalement caractérisé par le premier paramètre α_1 , les autres étant beaucoup plus faibles. α_1 est maximum autour de $c = 0,6$ et vaut environ 0,11, et tend vers 0 pour $c \rightarrow 1$ suivant une loi approximative.

$$\alpha_1 = 0,6875 (1-c) (0,2-c) .$$

L'extrapolation hardie de cette loi aux concentrations inférieures à 0,5 conduit à $\alpha_1 = 0,082$ pour $c = 0,4$ et à $\alpha_1 = 0,048$ pour $c = 0,3$, valeurs qui peuvent bien convenir pour expliquer le comportement de σ_s entre 0,3 et 0,5 dans un modèle de Jaccarino-Walker avec $p_c = 9$ (fig. 5).

Les expériences de diffusion diffuse magnétique sur des échantillons de CuNi de concentrations comprises entre 0,4 et 0,5 (Hicks et al⁹) ont mis en évidence une forte diffusion aux petits angles, signe que la densité de moment dans l'alliage n'est pas uniforme. Une des premières explications a été de rendre l'ordre à courte distance seul responsable de cet effet. Sans nier cette responsabilité, on peut dire avec certitude qu'elle n'est pas la seule. En effet, dans le paragraphe 4 du chapitre précédent, on a montré que, dans un alliage totalement désordonné, tout modèle local de magnétisme entraîne une distribution non aléatoire des moments, et donc une augmentation de diffusion aux petits angles.

Si on se borne à décrire le modèle local par un modèle de Jaccarino-Walker avec $p_c = 8$, on peut tracer une courbe théorique de l'intensité magnétique en fonction de c et du vecteur d'onde k . Les calculs du chapitre précédent ne tiennent pas compte de la variation

du facteur de forme avec k , mais on peut raisonnablement la négliger pour les faibles valeurs de k ($k < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$). La comparaison avec les résultats expérimentaux conduit aux conclusions suivantes (fig. 6) :

- L'augmentation de l'intensité à $k = 0$ avec la concentration est bien décrite par le modèle entre 0,4 et 0,5.
- Les courbes expérimentales sont plus resserrées que les courbes calculées, ce qui signifie que les corrélations entre moments s'étendent plus loin que ne le prévoit le modèle. Les deux explications précédemment envisagées s'appliquent ici aussi : l'existence d'un paramètre d'ordre α_1 étend au 9ème voisin les corrélations entre moments dans un modèle brut (au lieu du 4ème voisin dans l'état désordonné). Quant aux phénomènes de polarisation, on peut s'attendre à ce qu'ils aient une portée comparable à celle de l'alliage PdFe, qui s'étend à de nombreuses couches de voisins.

On peut également discuter brièvement les résultats de mesures sur des alliages de concentration plus élevée ($c > 0,5$)^{2,3,4}. En mesurant conjointement les sections efficaces nucléaire et magnétique^{2,3} ou nucléaire et d'interférence nucléaire magnétique⁴, on met clairement en évidence le fait que l'ordre à courte distance n'est pas seul à l'origine de l'inhomogénéité dans la distribution des moments, donc qu'un modèle local de magnétisme persiste dans cette zone de concentration. En analysant leurs résultats dans le formalisme de Marshall, qui est discutable pour $c < 0,8$, les auteurs arrivent à préciser leur modèle, où le moment dépend à la fois du nombre de voisins N_i et du moment porté par ceux-ci. C'est une manière de décrire les effets de polarisation.

Lorsqu'on regarde l'évolution des corrélations entre moments avec la concentration, on constate qu'elles passent par un maximum vers 0,65, en accord avec les prévisions d'un modèle rudimentaire avec $p_c = 8$. Toutefois, ce maximum est beaucoup moins pointu que la

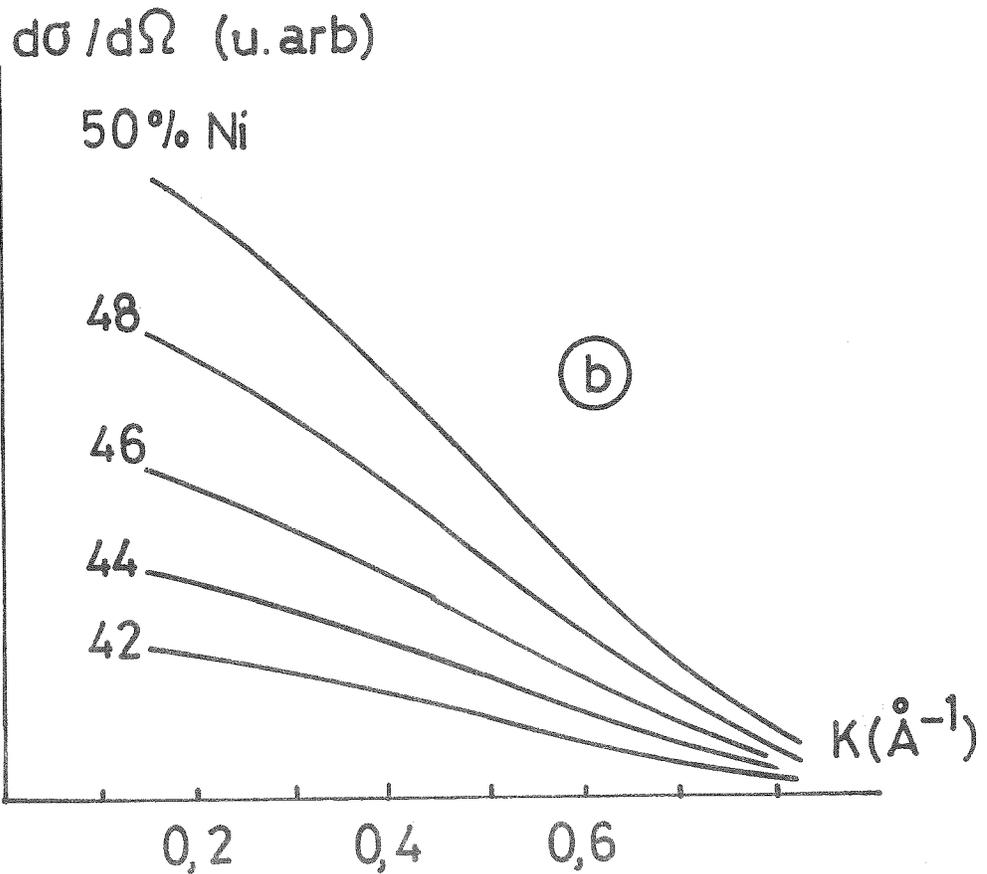
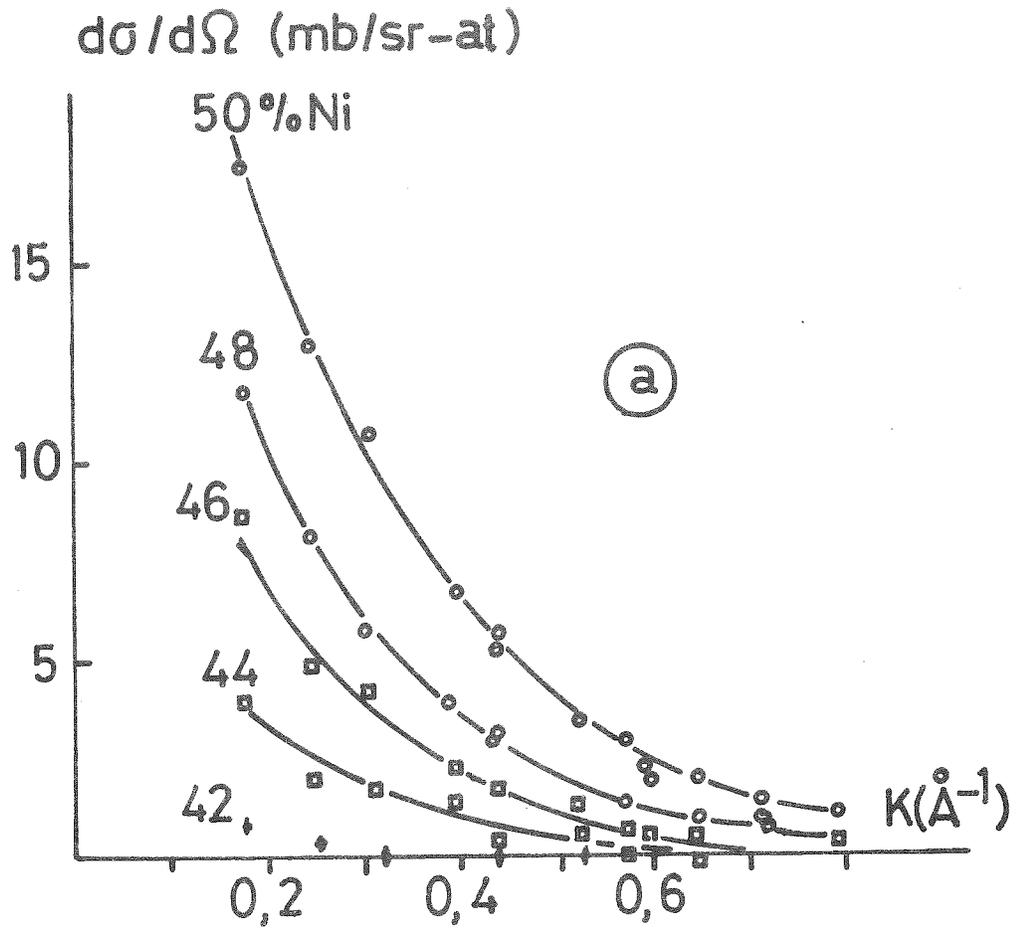


Figure 6 : Sections efficaces de diffusion
a) mesurées d'après Hicks et al⁹⁾

prévision. L'explication réside dans le fait qu'aux faibles concentrations, le modèle de magnétisme avec $p_c = 8$ prend en compte les phénomènes de polarisation qui se manifestent à plein, les centres de polarisation étant peu nombreux et bien séparés. Aux concentrations plus fortes, les nuages de polarisation deviennent plus nombreux et se superposent, atténuant ainsi les fluctuations de densité de moment plus vite que ne le prévoit le modèle brut avec $p_c = 8$ qui, on l'a vu pour les mesures d'aimantation, est sur-évalué pour $c = 0,6$.

6. LES MOMENTS GEANTS

Le comportement superparamagnétique de l'alliage CuNi dans la zone critique de concentration a été reconnu depuis fort longtemps¹⁰. Plus récemment, Kouvel et Comly¹¹, à partir de mesures de susceptibilité bien décrites et de mesures d'aimantation restées confidentielles ont décrit le comportement paramagnétique d'échantillons de concentration comprise entre 0,32 et 0,44 par des moments géants moyens dont la valeur ($10 \mu_B$) est indépendante de la concentration. En fait, si l'on réanalyse leurs résultats de susceptibilité avec les valeurs connues par ailleurs de l'aimantation dans cette zone, et décrites par la courbe pleine de la figure 2, on trouve un moment géant qui croît fortement avec la concentration (fig. 7) entre 0,32 et 0,40, et semble décroître après. Les dernières mesures en date sont dues à Amamou¹². Par une étude détaillée des courbes d'aimantation très semblable à celle décrite dans le chapitre 1 de cette thèse pour l'alliage CuCo, il montre la nécessité d'envisager une partie presque magnétique à faible T_K pour interpréter la différence entre susceptibilités initiale et finale, et décrit la partie magnétique en esquissant une distribution des moments géants suivant leur taille. Ses valeurs moyennes des moments géants sont également reportées sur la figure 7. Elles croissent constamment avec la concentration, et la différence des valeurs obtenues par Kouvel et Amamou s'explique par la manière différente d'évaluer les moments géants.

Jusqu'à présent, on a montré qu'un modèle local pour l'apparition du moment sur un site implique une tendance des moments à

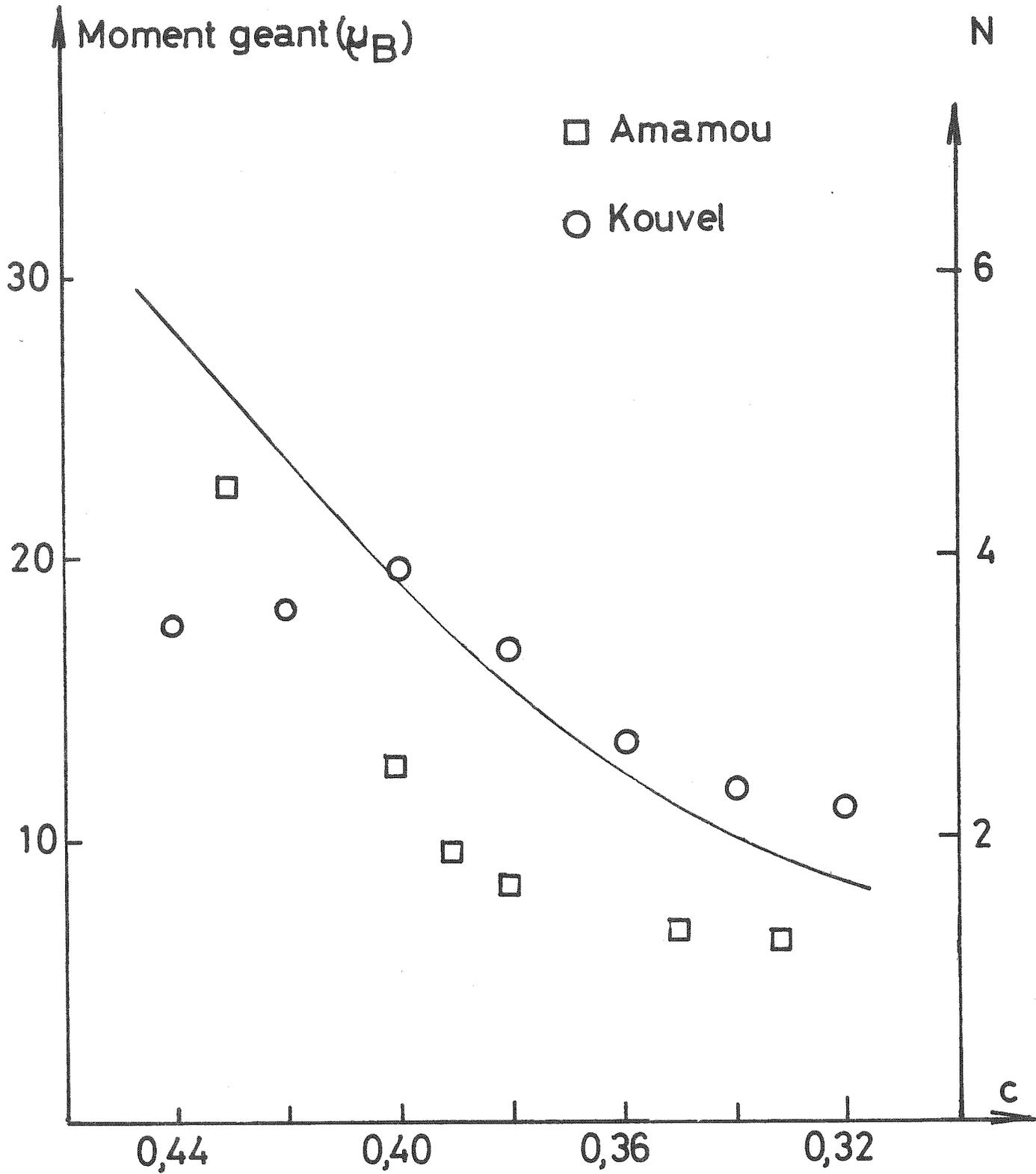


Figure 7 : Moment géant mesuré sur CuNi, comparé au nombre moyen d'atomes de nickel dans les 54 plus proches voisins d'un Ni quelconque.

être regroupés. Il est clair que cette tendance au regroupement va favoriser la création de moments géants, mais pour évaluer leur taille moyenne à partir d'un modèle local quelconque, il est nécessaire de formuler une hypothèse sur les interactions magnétiques qui couplent fortement les moments individuels à l'intérieur d'un même moment géant. Le plus simple est de supposer un couplage ferro-magnétique entre premiers voisins uniquement. Si on part de la représentation la plus simple du modèle local, le modèle de Jaccarino et Walker avec $p_c = 8$ par exemple, le problème à résoudre est le suivant : on a un alliage binaire, formé d'atomes magnétiques en concentration c_m et d'atomes non magnétiques (Cu ou Ni) en concentration $(1-c_m)$ et présentant de l'ordre à courte distance défini par les paramètres $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ et β_4 (§ 4 du chapitre précédent) ; il s'agit de calculer dans cet alliage la taille moyenne des amas d'atomes magnétiques reliés par des liaisons de premiers voisins. C'est un problème que la percolation a pratiquement résolu dans un alliage désordonné ($\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0$), mais qui n'est pas abordé en présence d'ordre, les problèmes de dénombrement étant alors très ardu. La seule chose que l'on peut faire est de donner une idée de la manière dont varie le moment géant à partir de la richesse en atomes magnétiques de l'environnement d'un atome magnétique quelconque. Par exemple, dans la première publication jointe, on calcule le nombre moyen N de sites magnétiques dans les 54 sites intérieurs à la sphère de corrélation. On constate que cette quantité croît fortement entre 0,3 et 0,45 dans des proportions comparables à celles des moments géants expérimentalement déterminés.

Compte tenu de la présence prouvée d'atomes de nickel à comportement presque magnétique, le modèle $p_c = 8$ est inadéquat pour décrire correctement ce qui se passe dans cette zone. Aussi peut-on envisager une autre approche pour interpréter les moments géants en comparant l'alliage CuNi à l'alliage PdFe : les atomes de nickel avec un environnement très riche en nickel ($p_c = 9, 10, 11$ par exemple) portent un moment permanent et jouent le rôle des atomes de fer dans PdFe. Les autres atomes (Cu et Ni entourés de moins de p_c proches voisins) forment la matrice de susceptibilité moyenne renforcée analogue au palladium. Comme la susceptibilité moyenne augmente avec la concentration, les effets de polarisation et les moments géants qui

en découlent suivent nécessairement la même augmentation. Là s'arrête l'analogie car, contrairement au palladium, le renforcement de la matrice de CuNi est hautement inhomogène. Dans cette mesure, il n'existe pas une valeur bien définie du moment géant, mais une large distribution mise en évidence par les mesures d'Amamou et al.¹².

Les moments géants ont également permis d'expliquer les mesures de chaleur spécifique^{13,14,15}, qui présentent un terme indépendant de la température et théoriquement proportionnel au nombre de moments indépendants, quelle que soit leur taille. Le terme augmente avec la concentration jusqu'à 0,43 environ et décroît par la suite. Si l'on évalue à partir des mêmes approximations que précédemment, on trouve encore une croissance avec la concentration du bon ordre de grandeur ; la décroissance pour $c > 0,43$ peut être mise sur le compte de la formation de gros amas à partir de plusieurs petits, très importante au voisinage du seuil de percolation.

7. CONCLUSIONS

Les alliages de CuNi ont été analysés au moyen de beaucoup d'autres techniques, en particulier des mesures de résistivité¹⁶, de mesures optiques^{17,18} ou de résonance¹⁹. Elles ont confirmé et précisé les idées qu'on pouvait avoir sur le réalisme d'un modèle local, le rôle de la ségrégation chimique et la présence d'atomes à comportement presque magnétique. On peut dire qu'actuellement, tout ce qui était mesurable sur cet alliage a été mesuré, et cependant, l'information est insuffisante pour construire un modèle quantitatif détaillé et réaliste, les paramètres régissant un alliage concentré étant beaucoup trop nombreux pour l'instant. Il n'en reste pas moins que l'on possède une bonne connaissance des principes qui dirigent son comportement, et que l'on peut résumer ainsi :

- La susceptibilité locale d'un atome de nickel dépend principalement de son environnement immédiat. La température T_K qui le caractérise diminue lorsque celui-ci devient riche en nickel.

Les sites à T_K suffisamment faible (très inférieur à la température de mesure, soit 1,4 K) se comportent comme des moments permanents. Ils ne sont pas répartis au hasard dans un alliage même complètement désordonné, et l'ordre à courte distance ne fait que renforcer leur ségrégation, qui existe à toute concentration.

- Les atomes à susceptibilité renforcée peuvent être polarisés par les atomes magnétiques voisins. Ce phénomène, joint à la ségrégation des moments, est à l'origine des moments géants observés aux concentrations inférieures à 0,5.
- L'apparition de l'ordre se fait progressivement lorsque la concentration augmente, ce qui se traduit par des difficultés à définir la température de Curie des alliages, qui est certainement largement distribuée, certains amas infinis de moments étant plus solides que d'autres.

J'ai expliqué dans ce chapitre comment on était amené à poser ces principes, principalement à partir de mesures à des concentrations inférieures à 0,5. Il est remarquable que les modèles successifs construits pour interpréter les courbes de diffraction des neutrons, principalement à des concentrations supérieures à 0,5, aient abouti à une manière très semblable de voir les choses. En effet, Hicks⁸ propose de considérer comme magnétiques les atomes de nickel ayant au moins 11 premiers voisins Ni, les autres étant polarisés par ces porteurs de "semence" avec une susceptibilité linéairement dépendante du nombre de premiers voisins Ni. Une telle concordance entre des modèles déduits de deux régimes de concentration très différents donne une bonne assurance quant à la validité du modèle.

Celui-ci s'étend d'ailleurs à toute une classe d'alliages présentant les mêmes caractéristiques : moments géants, importance des contributions presque magnétiques, maximum aux petits angles des courbes de diffusion magnétique. Muellner et Kouvel²⁰ ont mis en évidence des moments géants dans le RhNi et Houghton et al²¹ ont trouvé des

résistivités présentant un comportement assez analogue à celles du CuNi. Amamou, Gautier et Loegel¹² présentent une étude systématique de CuNi, RhNi, VNi, MoNi en aimantation, susceptibilité et résistivité, et les conclusions qu'ils en tirent (augmentation des moments géants dans la zone critique avec la concentration critique notamment) sont en plein accord avec le modèle construit. Pataud²² trouve un comportement magnétique analogue dans VFe, et montre une inhomogénéité dans la distribution des moments dans VFe, VNi et même PtNi, habituellement interprété dans le cadre du ferromagnétisme itinérant.

Le modèle proposé reste phénoménologique et la détermination des nombreux paramètres mis en jeu, si elle est possible, ne peut venir que de considérations théoriques sur l'expression des propriétés locales suivant l'alliage considéré. Ce problème a sollicité de nombreux calculateurs. On peut trouver le point de ce qui a été fait dans ce domaine jusqu'à 1973 dans une revue de Garland et Gonis²³ et dans un article de Levin et Mills²⁴. Depuis, dans une série de trois articles, Brouers, Gautier et Van der Rest²⁵, en généralisant les approximations précédemment utilisées (C.P.A. et L.S.F.) pour tenir compte des effets d'environnement, arrivent à décrire la susceptibilité locale en fonction du nombre de voisins et de la concentration dans un certain nombre d'alliages. Parlebas²⁶ donne une variation de la température caractéristique d'une impureté de Ni en fonction du nombre de voisins qui est très semblable à celle de la figure 4. On constate à la lecture de ces publications que, pour des traitements théoriques aussi, on a besoin de formuler des hypothèses simplificatrices, et que, si elles donnent une assise plus fondamentale au modèle phénoménologique proposé, elles ne sont pas encore en mesure de l'affiner.

REFERENCES

- 1 - B. Mozer, D.T. Keating and S.C. Moss, Phys. Rev. 175, 868 (1968).
- 2 - J.W. Cable, E.O. Wollan and M.R. Child, Phys. Rev. Letters 22, 1256 (1969).
- 3 - A.T. Aldred, B.D. Rainford, T.J. Hicks and J.S. Kouvel, Phys. Rev. B 7, 218 (1973).
- 4 - R.A. Medina and J.W. Cable, Phys. Rev. B 15, 1539 (1977).
- 5 - Y. Ito and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jap. 35, 1000 (1973).
- 6 - C.G. Robbins, H. Claus and P.A. Beck, Phys. Rev. Letters 22, 1307 (1969).
P.A. Beck, Met. Trans. 2, 2015 (1971).
- 7 - T.J. Hicks, Phys. Letters 32A, 410 (1970).
- 8 - T.J. Hicks, Phys. Rev. Letters 37, 719 (1976), J. Phys. F 7, 481 (1977).
- 9 - T.J. Hicks, B. Rainford, J.S. Kouvel, G.G. Low and J.B. Comly, Phys. Rev. Letters 22, 531 (1969).
- 10 - F.M. Ryan, E.W. Pugh and R. Smoluckowski, Phys. Rev. 116, 1106 (1959).
L.E. Hedman and R.D. Mattuck, J.P.C.S. 23, 955 (1962).
- 11 - J.S. Kouvel and J.B. Comly, Phys. Rev. Letters 24, 598 (1970).
- 12 - A. Amamou, Thèse Strasbourg (1976).
A. Amamou, F. Gautier and B. Loegel, J. Phys. F 5, 1342 (1975).
- 13 - K. Schröder, J. Appl. Phys. 32, 880 (1961).
- 14 - K.P. Gupta, C.H. Cheng and P.A. Beck, Phys. Rev. 133, A203 (1964).
- 15 - C.G. Robbins, H. Claus and P.A. Beck, J. Appl. Phys. 40, 2269 (1969).
- 16 - R.W. Houghton, M.P. Sarachik and J.S. Kouvel, Phys. Rev. Letters 25, 238 (1970).
- 17 - A.B. Kaiser and P.W. Gilbert, J. Phys. F 6, L209 (1976) et références incluses.
- 18 - D.H. Seib and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 2, 1676 (1970).
- 19 - D. Aliaga Guerra and P. Panissod, J. Phys. F 7, 521 (1977).

- 20 - W.C. Mueller and J.S. Kouvel, 17th Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Chicago (1971).
- 21 - R.W. Houghton, M.P. Sarachik and J.S. Kouvel, Sol. St. Comm. 10, 369 (1972).
- 22 - P. Pataud, Thèse Grenoble (1976).
P. Pataud, J.P. Perrier and R. Tournier, J. Phys. C 4, 189 (1974).
- 23 - J.W. Garland and A. Gonis, Magnetism in alloys (Metallurgical Society of AIME, New York, p. 79 (1973)).
- 24 - K. Levin and D.L. Mills, Phys. Rev. 9, 2354 (1974).
- 25 - F. Brouers, F. Gautier and J. Van der Rest, J. Phys. F 5, 975 (1975).
J. Van der Rest, J. Phys. F 7, 1051 (1977).
- 26 - J.C. Parlebas, J. Low Temp. Phys. 19, 317 (1975).

NEAREST-NEIGHBOR MODEL OF MAGNETISM
FOR COPPER-NICKEL ALLOYS AND CLUSTERING OF MAGNETIC MOMENTS

J. P. Perrier, B. Tissier, and R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Nucleaire,
Cedex 166, 38 Grenoble, France

(Received 24 November 1969)

We show that the appearance of a localized moment on Ni atoms in the critical range of concentration is accurately described by a simple environment-dependent model of the Jaccarino-Walker type, and that this model implies a "clustering" of magnetic moments, even on the basis of a random distribution of atoms. The fit with experimental data is promising in view of the approximations made.

Copper-nickel alloys have been extensively studied, particularly in the "critical range" of concentrations between 30 and 60 at.% Ni. High-temperature susceptibility measurements¹ show a strong increase of the susceptibility with concentration, which leads to the supposition of the existence of superparamagnetism. In saturation-moment measurements,^{2,3} the plot of the magnetization versus the concentration x of the Ni atoms, linear for $x > 0.6$, exhibits a curvature for $x < 0.6$. This peculiarity has not yet been explained in a satisfactory manner, in spite of several attempts.^{4,5} Moreover, the experimental values of σ_s deduced in different ways for the same sample do not agree with one another.³ Low-temperature specific-heat measurements^{3,6} show two anomalies from the usual $c = \gamma T + \beta T^3$ law. The behavior of the specific heat versus temperature is well fitted by the law $c = A + \gamma T + \beta T^3$, A and γ being concentration dependent. Moreover, neutron diffraction patterns have shown the existence of giant moments in Ni-Cu alloys, even in the ferromagnetic range.⁷

All these results have been qualitatively explained by the cluster hypothesis: The nickel atoms tend to cluster into Ni-rich regions in which they can be magnetically coupled; these regions behave like giant moments and give rise to superparamagnetism and anomalies in the specif-

ic heat.⁸ Although this interpretation has recently been contested, it can be said that no available facts invalidate the model.⁸

Consistent with the cluster hypothesis are the measurements of the effects of heat treatment, plastic deformation, and neutron irradiation on Cu-Ni alloys.^{1,3,9}

The short-range order parameters defining the rate of clustering have been correlated with the values of the susceptibilities.¹⁰ There is no doubt now that an alloy slowly cooled from high annealing temperature is not randomly distributed, as shown recently.¹¹ It could be expected that a perfectly random state never occurred, and that short-range order parameters¹² were necessary to describe the statistical properties of the alloy.⁵ However, experiments by one of us⁹ tend to show that no short-range order exists at room temperature if the samples are annealed long enough at a temperature higher than 400°C and are very rapidly quenched. It was shown with magnetic measurements that the metastable state obtained from annealing temperatures between 400 and 1000°C seemed to be the same. If there were any short-range order, such a thing could not occur since this phenomenon depends on temperature. Our purpose is, then, to explain the main physical properties of Cu-Ni alloys in the critical range on the basis of a pure-

ly random state.

For Ni-Cu alloys with high Ni concentrations, the linear variation of the saturation magnetization σ_s versus the Ni atomic concentration x has long been taken as a proof of validity of the rigid-band model.¹³ However this model fails to explain other properties of the alloys, and an alternative one was recently proposed.¹⁴

In the critical range, it may be expected that short-range interactions prevail, and that a localized model of magnetism is suitable. Such a model has been predicted to be environment dependent¹⁵ on the basis of interactions between neighboring virtual bound states: It can be said that the minimum polarity model of Ref. 14 is an extension of this model to higher concentrations. An attempt to describe the copper-cobalt alloys in this model was made some years ago,¹⁶ and the appearance of a magnetic moment on dilute Fe atoms in Nb:Mo alloys has been analyzed in this model.¹⁷ Then the model of environment-dependent moments was successfully applied to several alloys (a review is given in Ref. 5). Robbins, Claus, and Beck⁵ have fitted the whole curve of σ_s vs x with a sophisticated model, including second-neighbor interactions. However, their fit is not very good in the critical range, and their alloy is assumed to be not randomly distributed.

The simplest model of an environment-dependent moment is to assume that one Ni atom has a moment μ_{Ni} if surrounded by at least p Ni atoms as nearest neighbors, and no moment if not. The fixed value of μ_{Ni} is taken as that of pure Ni ($\mu_{Ni} = 0.606\mu_B$). Then the mean moment per atom is given by

$$\bar{\mu} = \mu_{Ni} x \sum_{n=p}^{12} C_{12}^n x^n (1-x)^{12-n},$$

where x is the Ni atomic concentration and $C_{12}^n = 12!/n!(12-n)!$. The experimental values of $\bar{\mu}$ can be determined from saturation magnetization measurements. It should be noted that taking the extrapolation in zero field gives values of $\bar{\mu}$ necessarily too low, since some localized moments which are paramagnetic or antiferromagnetically coupled are not counted. For this reason, $\bar{\mu}$ has been arbitrarily taken from the extrapolated value at zero temperature of the magnetization in highest available fields (20 kOe). There is no difference for $x > 0.5$, but it increases the values by about 15% for lower x . It has been found with such a method that $\bar{\mu}(0.472)$

$= 0.0436\mu_B$ and $\bar{\mu}(0.422) = 0.0175\mu_B$.¹⁸ All available values are then plotted on Fig. 1, together with theoretical curves for $p = 7, 8,$ and 9 . Clearly the curve $p = 8$ agrees fairly well with the data.

Now it will be shown that even if the atoms are perfectly randomly distributed, the magnetic atoms are clustered. Hereafter, "a magnetic atom" is defined as "a Ni atom having at least 8 Ni atoms among its 12 nearest neighbors." The basic fact is that in a fcc structure, two sites which are first, second, third, and fourth neighbors have common nearest neighbors; therefore their probabilities of being magnetic are dependent, and four short-range order parameters of magnetic atoms can be computed from the eight-neighbor model of magnetism. First of all, all the configurations of 8, 9, 10, 11, and 12 Ni atoms on the first shell of neighbors of one site have been listed. Calling then $A, B, C,$ and D the shells of the first, second, third, and fourth neighbors of a Ni atom having p Ni atoms in its A shell, the quantities $A(p, q), B(p, q), C(p, q),$ and $D(p, q)$ have been computed. $A(p, q)$ denotes the probability of finding on any site of the A shell a Ni atom surrounded by q Ni-atom nearest neighbors. Similar definitions can be given for $B(p, q), C(p, q),$ and $D(p, q)$. The computation is made by the usual binomial law, assuming a concentration x of Ni atoms on the outer shells, and using the list of atomic configurations on the first one. Then the probability of finding a magnetic Ni atom on any site of the A shell of a mag-

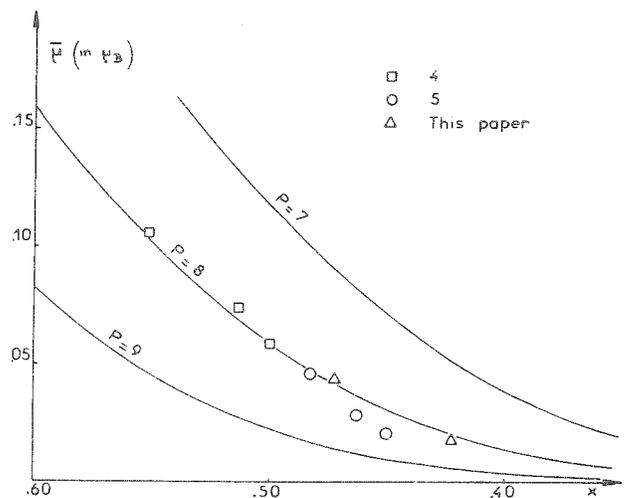


FIG. 1. Saturation moment values versus Ni atomic concentration. Comparison of theoretical curves with experimental data.

Table I. Numerical values of short-range probabilities and order parameters of magnetic atoms. P denotes the probability of magnetism of any atom in the alloy, and N the mean number of magnetic atoms around one magnetic atom.

x	P_A	P_B	P_C	P_D	N	P	α_A	α_B	α_C	α_D
0.40	0.176	0.068	0.041	0.031	3.89	0.0229	0.157	0.046	0.019	0.008
0.42	0.201	0.083	0.054	0.042	4.71	0.0319	0.175	0.053	0.023	0.010
0.44	0.228	0.101	0.069	0.055	5.66	0.0434	0.193	0.061	0.027	0.012
0.46	0.256	0.122	0.087	0.071	6.74	0.0579	0.210	0.068	0.031	0.014
0.48	0.285	0.145	0.108	0.091	7.97	0.0756	0.227	0.075	0.035	0.017
0.50	0.316	0.170	0.132	0.114	9.34	0.0969	0.243	0.081	0.039	0.019

netic Ni atom is given by

$$P_A = \left[\sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p} \sum_{q=8}^{12} A(p, q) \right] \times \left[\sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p} \right]^{-1}$$

Similar definitions and calculations have been made for P_B , P_C , and P_D . If the probability for a site to be occupied by a magnetic Ni atom is $P = x \sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p}$, the short-range order parameters α_A , α_B , α_C , and α_D of magnetic atoms are given by¹²

$$\alpha_A = \frac{P_A - P}{1 - P}, \quad \alpha_B = \frac{P_B - P}{1 - P},$$

$$\alpha_C = \frac{P_C - P}{1 - P}, \quad \alpha_D = \frac{P_D - P}{1 - P}.$$

Numerical values of these quantities are shown in Table I. The existence of short-range order parameters prove that the magnetic Ni atoms are clustered, even if the Ni atoms are not.

As the probability of a magnetic moment on any site of the A shell is P_A , it can be said that the mean number of magnetic atoms on this shell is $12P_A$. Similar arguments allow the calculation of the mean number of magnetic atoms in the four first shells of neighbors of one magnetic atom,

$$N = 12P_A + 6P_B + 24P_C + 12P_D.$$

This result is to be compared with the neutron diffraction experiments of Hicks et al.⁷ (Fig. 2). They find from magnetic-scattering cross-section measurements that the magnetization in the ferromagnetic state is distributed into "clouds." Using the same approach as for dilute Fe in Pd, they find that the giant magnetic moment of such clouds is about $8\mu_B$ for $x=0.5$. Such an effect is consistent with our model. An order of magni-

tude of the giant moment can be given by taking one magnetic atom and its 54 nearest neighbors as the mean cloud. Then, it contains $1+N$ magnetic atoms. For $x=0.5$ the giant moment of this moment of this model of a cloud is found to be $6.26\mu_B$. This rough approximation gives thus the right order of magnitude, and explains the phenomenon quite well.

Now, the 55 sites composed of one magnetic atom and its 54 nearest neighbors are taken as the mean cluster in the paramagnetic state. If all these clusters are assumed to contribute independently to specific heat and Curie constant, the cluster term of specific heat is found to be proportional to $(1+N)^{-1}$, and about six times higher than experimental data, whereas the Curie constant is found to be proportional to $1+N$ and about three times lower than experimental data. This is consistent with the fact that $1+N$ is too low a value for the mean number of magnetic atoms in a cluster, and that not all the

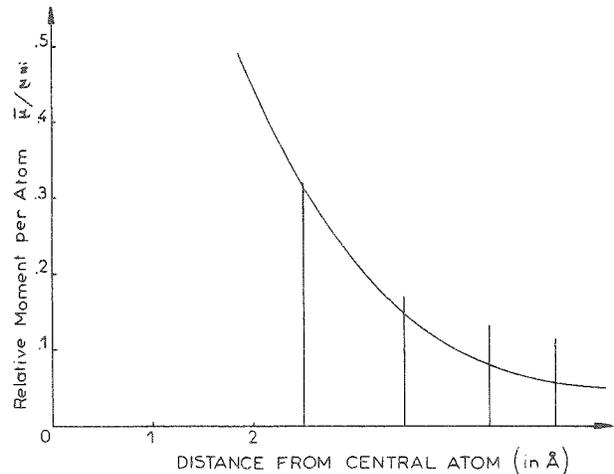


FIG. 2. Distribution of magnetic moment in a "cloud" of 50% Cu-Ni. Continuous curve: after Ref. 7; vertical lines: our approach (vertical lines correspond to the successive position of neighbors).

clusters are independent near the critical concentration.³

As a conclusion, it can be said that in any model of environment-dependent moments the magnetic atoms are clustered. With the simplest model and roughest approximation, the main phenomena occurring in the critical concentration range are qualitatively explained, and the quantitative agreement can be regarded as good considering the drastic approximations made. Perhaps "magnetic" clustering is the origin of the tendency to chemical clustering observed during annealing or neutron irradiation below the Curie temperature of pure Ni.

The chosen model of the moment's environmental dependence is good in the critical range. It is probably too simple to represent the behavior of the alloy at extreme concentrations because the strength of interaction of neighboring Ni atoms depends on the local susceptibility on each atom, which can be taken on average as constant only in a limited range of concentration. Nevertheless, available data are too dispersed to allow a more realistic model. Therefore this model can be considered as a good one to explain the main properties of Cu:Ni alloys in the critical range of concentration.

¹F. M. Ryan, E. W. Pugh, and R. Smoluchowski,

Phys. Rev. 116, 1106 (1959); L. E. Hedman and R. D. Mattuck, J. Phys. Chem. Solids 23, 955 (1962); P. Lefevre, thesis, Grenoble, 1963 (unpublished).

²S. A. Ahern, M. J. C. Martin, and W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. (London) 248, 145 (1958).

³C. G. Robbins, H. Claus, and P. A. Beck, J. Appl. Phys. 40, 2269 (1969).

⁴R. Smoluchowski, Phys. Rev. 84, 511 (1951).

⁵C. G. Robbins, H. Claus, and P. A. Beck, Phys. Rev. Letters 22, 1307 (1969).

⁶K. Schroder, J. Appl. Phys. 32, 880 (1961); K. P. Gupta, C. H. Cheng, and P. A. Beck, Phys. Rev. 133, A203 (1964).

⁷T. J. Hicks, B. Rainford, J. S. Kouvel, G. G. Low, and J. B. Comly, Phys. Rev. Letters 22, 531 (1969).

⁸A. Hahn and E. P. Wohlfarth, Helv. Phys. Acta 41, 857 (1968).

⁹B. Tissier, thesis, Grenoble, 1968 (unpublished).

¹⁰R. D. Mattuck, J. Phys. Chem. Solids 23, 1637 (1962).

¹¹B. Mozer, D. T. Keating, and S. C. Moss, Phys. Rev. 175, 868 (1968).

¹²J. M. Cowley, Phys. Rev. 77, 669 (1950).

¹³N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) 47, 571 (1935).

¹⁴S. Kirkpatrick, B. Velicky, N. D. Lang, and H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 40, 1283 (1969).

¹⁵A. Blandin and J. Friedel, J. Phys. Radium 20, 160 (1959).

¹⁶R. Tournier, thesis, Grenoble, 1965 (unpublished).

¹⁷V. Jaccarino and L. R. Walker, Phys. Rev. Letters 15, 258 (1965).

¹⁸These data have been derived from magnetization measurements by the extraction method, with an apparatus described elsewhere (Ref. 16).

227

LOCAL MODEL OF MAGNETISM
FOR Cu-Ni ALLOYS

B. CORNUT, J. P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
Centre National de la Recherche Scientifique, Cedex 166,
38, Grenoble-Gare, France

Résumé. — Pour des concentrations de Ni $c < 0,6$, la susceptibilité d'un atome de Ni dépend principalement du nombre de ses premiers voisins Ni : le nombre critique pour lequel la susceptibilité est infinie est 8 ou 9. Ce modèle permet d'expliquer la variation de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité non magnétique avec c ; il implique l'existence de moments géants, et rend compte de la variation avec c de la constante de Curie paramagnétique.

Abstract. — For Nickel concentration $c < 0,6$, the susceptibility of a Ni atom depends mainly on the number of Ni nearest neighbours, the critical number for infinite susceptibility being 8 or 9. This model accounts for the variation with c of the saturation magnetization and of the non-magnetic susceptibility. It also explains the occurrence of giant moments, and the variation of the paramagnetic Curie constant with c .

The magnetizations of eight samples of Cu-Ni alloys (1 % to 38 % Ni) were measured in fields up to 60 kOe at 4.2 °K and 1.2 °K. The curves are interpreted as the sum of three terms : the diamagnetism of Cu, with a negative slope χ_D , the paramagnetism of non magnetic Ni atoms, with a positive slope χ_{NM} , and the magnetic of local moments carried by magnetic Ni atoms. At 1.2 °K, the high field part of the magnetization curves is linear within the experimental accuracy ; its slope is taken as $\chi_D + \chi_{NM}$, and its extrapolation to zero field gives the order of magnitude of the saturation magnetization σ_s , carried by magnetic atoms.

On figure 1a $1/\chi_{NM}$ per Ni atoms is plotted versus

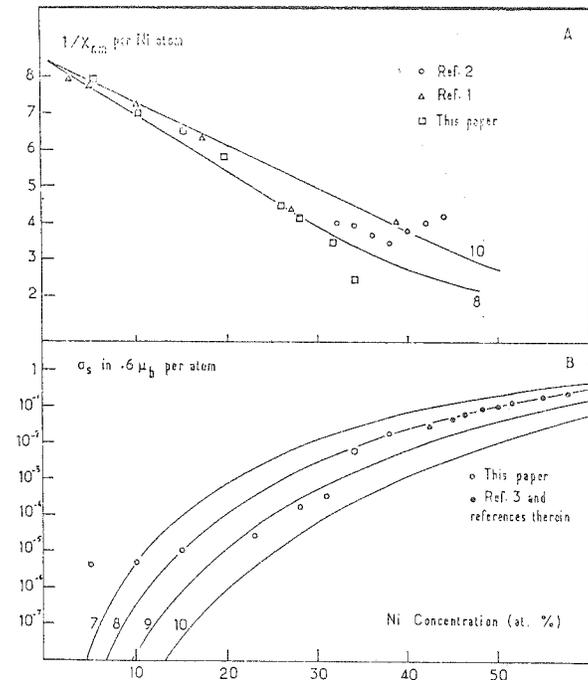


Fig. 1a. — Reciprocal susceptibilities of non-magnetic atoms compared with theoretical curves for $m = 8$ and $m = 10$.
b. — Mean moment per atom compared with theoretical curves for $m = 7, 8, 9, 10$.

Ni concentration, together with earlier data deduced from low field susceptibilities [1, 2]. It can be seen that $1/\chi_{NM}$ decreases almost linearly with concentration, at least for low values of concentration. From the values of σ_s , the mean magnetic moment per atom is derived, and shown to be non vanishing (Fig. 1b) far enough in the paramagnetic range (for lower concentrations, the values are not meaningful because of the presence of some (~ 10) p. p. m. of Fe).

These phenomena can be explained in the following way : Let ρ be the local density of states on an isolated Ni atom in a copper matrix : the local susceptibility of this atom is expressed by

$$\chi_0 \simeq 2 \mu_B^2 \rho / (1 - U\rho),$$

where U is the usual effective Coulomb interaction. If one Ni atom is nearest neighbour of this atom, the overlapping of the virtual bound states increases ρ by $\Delta\rho$ and $U\rho$ by $\Delta(U\rho)$. Taking this phenomenon as additive, the local susceptibility of a Ni with n Ni nearest neighbours is given by

$$\chi_n = \chi_0 \left(1 + n \frac{\Delta\rho}{\rho} \right) / \left(1 - \frac{n \Delta(U\rho)}{1 - U\rho} \right).$$

This formula can be conveniently simplified by neglecting the term $\Delta\rho/\rho$ of the first bracket, as the main effect on χ_n is due to the denominator. Let m be the value for which this denominator vanishes. Then for $n > m$, χ_n is infinite (appearance of a local moment), and for $n < m$ the local susceptibility takes the form :

$$\chi_n \simeq \chi_0 / (1 - n/m).$$

Taking for $P(n)$ the probability for a site to be surrounded by n Ni neighbours, gives :

$$\chi_{NM} = \sum_{n < m} P(n) \chi_n.$$

On figure 1a, theoretical curves of $1/\chi_{NM}$ per Ni atom are drawn for $m = 8$ and 10 . Clearly, the fit is good with $m = 9 \pm 1$. Taking now for the appearance of a local moment a model in which the moment μ_{Ni} is

either maximum or zero [3], the mean moment per site is given by :

$$\sigma_s = \mu_{\text{Ni}} \times \sum_{p \geq m} P(p).$$

On figure 1b, theoretical curves of σ_s are drawn for $m = 7, 8, 9, 10$; it is found that $m = 8$ or 9 . In a previous paper [3], it was found $m = 8$. For lower concentrations, $m = 9$ fits better. A qualitative explanation can be given by assuming that nearly magnetic atoms ($n = m - 1$) can be polarized by magnetic ones, like Pd in Pd-Fe. A rough calculation shows that their contribution to σ_s , almost zero for 30 % Ni, becomes important for 50 % Ni. Then the «true» value of m could be 9, and the good fit with 8 between 40 and 60 % would be due to polarization of nearly magnetic atoms.

Thus, we find that $m = 9 \pm 1$ from two indepen-

dent measurements, which is a test of validity of the model. It has been shown previously that this model could explain the occurrence of giant moments, by the fact that the neighbourhoods of two neighbouring atoms are not independent, which leads to a correlation of their probabilities of magnetism. Then the local «true» moments are clustered in clouds, where they are strongly magnetically coupled. Moreover, the nearly magnetic atoms in the cloud are polarized by magnetic atoms, and are also involved in the giant moment. This leads to a concentration dependent size of the giant moments, in agreement with the recent measurements of Mishra et al. [4]. With our measurements of σ_s and the computed values of the giant moment, the qualitative variation of the Curie constant versus c has been computed. The agreement is good with the measurements of Kouvel and Comly [2].

References

- [1] PUGH (E. W.), RYAN (F. M.), *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1038.
 [2] KOUVEL (J. S.), COMLY (J. B.), *Phys. Rev. Let.*, 1970, **24**, 598.
 [3] PERRIER (J. P.), TISSIER (B.), TOURNIER (R.), *Phys. Rev. Let.*, 1970, **24**, 313.
 [4] MISHRA (S.), CLAUS (H.), BECK (P. A.), *Phys. Let.*, 1970, **31A**, 493.

- CONCLUSIONS -

L'étude de l'alliage CuCo, déjà fort connu dans le laboratoire, confirme les points déjà établis : variation de la partie magnétique en cube de la concentration, variation parabolique en concentration de la partie non magnétique, susceptibilité des paires isolées fortement renforcée par rapport aux atomes isolés. Elle montre, en outre, la nécessité d'une contribution presque magnétique pour interpréter l'ensemble des mesures à basse température. Cette contribution, proportionnelle au cube de la concentration, est due à des effets à trois impuretés. On peut interpréter l'ensemble des phénomènes en c^3 en les attribuant à des triplets de premiers voisins dont la température caractéristique moyenne est de l'ordre de 1 K.

On obtient une description correcte de l'ensemble des mesures magnétiques sur l'alliage CuNi en considérant que la susceptibilité d'un atome de nickel augmente avec le nombre de nickels premiers voisins pour diverger (apparition d'un moment permanent) au-delà d'un nombre critique $n \geq 9$. Les atomes de nickel à environnement quasi critique (8 ou 7 premiers voisins nickel) ont une susceptibilité fortement renforcée et peuvent être polarisés dans le champ des atomes voisins. Ce modèle est essentiellement le même que celui de l'alliage CuCo ; on retrouve les triplets en supposant qu'un cobalt porte un moment s'il a au moins deux cobalts premiers voisins, et que tout cobalt premier voisin d'un atome magnétique est polarisé à saturation.

Dans CuCo et CuNi, les moments ne sont pas répartis au hasard, c'est une évidence expérimentale. Si, dans CuCo, cela découle immédiatement du modèle, les atomes magnétiques étant regroupés par 3 au moins, il n'en va pas de même pour CuNi où l'on a souvent rendu la polarisation et l'ordre à courte distance, seuls responsables de l'effet. En réalité, le phénomène est de même nature dans les deux alliages, et ce travail apporte la démonstration que même en l'absence des raisons invoquées, tout modèle local de magnétisme implique une ségrégation des moments. L'argument développé est d'ordre purement

géométrique : dans tout réseau cristallin, les voisinages de sites suffisamment voisins se recouvrent et ne sont donc pas indépendants. Il s'ensuit nécessairement des corrélations sur la valeur des moments portés par des sites voisins, et plus généralement sur toute propriété physique dépendant de l'environnement local.

La diffusion diffuse des neutrons est une mesure directe des corrélations entre moments et fournit une application évidente aux considérations précédentes et aux calculs qui en résultent. Les résultats généraux présentés permettent une description exacte de la courbe de diffusion pour un modèle local quelconque d'apparition du moment sur un site, même dans le cas où un modèle linéaire n'est plus valable. Pour l'instant, ces résultats sont valables sur des alliages chimiquement désordonnés, et il reste à les étendre au cas d'alliages présentant de l'ordre à courte distance pour qu'ils prennent toute leur généralité.

Les alliages CuNi et CuCo ont tous deux une tendance naturelle à la ségrégation et les mesures magnétiques y sont très sensibles. Si cela se révèle très gênant dans l'étude de l'état désordonné, en limitant les conclusions quantitatives, cela permet en revanche une étude de la ségrégation par des mesures magnétiques. Des deux alliages, c'est le CuCo où les mesures sont le plus facilement interprétables, car les dénombrements sont simples et les amas bien définis. Sans que l'analyse magnétique ait été exploitée à fond, les résultats expérimentaux permettent d'avancer l'idée que la pré-précipitation du cobalt dans le cuivre se fait principalement par des triplets et que l'énergie magnétique y joue un rôle fondamental.