

T0073
1573 DS

1973.1
(043)D.E

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE

ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de Docteur es - Sciences - Physiques

par

Jean-Louis T H O L E N C E

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

DU NON-MAGNETISME DES ALLIAGES

TRES DILUES AU MAGNETISME DES VERRES

DE SPINS

Soutenu le 15 Mai 1973 devant la commission d'examen :

MM. L. NEEL Président

A. LACAZE

J. FRIEDEL

Examineurs

P. AVERBUCH

R. TOURNIER

Inscrite sous le numéro : A.O. 8527
au Centre de Documentation du C.N.R.S.
26, rue Boyer - 75 - PARIS 20e -- France.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur L. NEEL, membre de l'Institut, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

J'ai été sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur J. FRIEDEL a porté à ce travail et je lui sais grè d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

La contribution personnelle et les encouragements de Monsieur le Professeur B. DREYFUS, l'attention constante que m'a témoignée Monsieur P. AVERBUCH, Directeur de Recherches au CNRS, m'ont été précieux et je leur en suis très reconnaissant.

Le travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Monsieur le Professeur A. LACAZE, Directeur du laboratoire, a suivi mes efforts avec un intérêt bienveillant et je le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est particulièrement agréable de dire combien je suis redevable à Monsieur R. TOURNIER, Maître de Recherches au CNRS, tant pour l'aide efficace et soutenue que pour l'amitié qu'il m'a apportées. Je lui en exprime ma chaleureuse reconnaissance.

Je remercie également Messieurs J. SOULETIE et K. MATHO des éclaircissements que j'ai tirés de nos longues et fructueuses discussions.

Je ne saurais oublier enfin, tous les techniciens et les chercheurs au laboratoire dont la collaboration et l'amitié m'ont été si précieuses.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - IMPURETES ISOLEES ET APPARITION DU MAGNETISME	
SUR DES PAIRES DANS <u>Cu</u> - Fe	3
Publication dans "Physical Review Letters"	4
I - 1 - Introduction	9
I - 2 - Partie expérimentale.....	13
I-2.a - Précautions à prendre	13
I-2.b - Bobines Supraconductrices	14
I-2.c - Source froide et porte-échantillon	16
I-2.d - Thermomètre	17
I-2.e - Technique de mesure de l'aimantation ...	18
I - 3 - Préparation des échantillons	19
I - 4 - Etude de l'aimantation $M(H,T)$	24
I-4.a - Décomposition de l'aimantation $M(H,T) = M_1(H,T) \times c + M_2(H,T) \times c^2$..	24
I-4.b - Variations de M_1 et de M_2 avec H et T... 27	27
I-4.c - Nombre de paires et superparamagnétisme de ces paires : $M_2(H,T)$	31
I-4.d - Hypothèses sur la formation des paires: 32	32
1) Distance critique d'apparition du magnétisme	
2) Paires formées d'atomes ayant migré en position de premiers voisins.	
I-4.e - Possibilités d'extension du modèle aux concentrations plus élevées ($c > 0,03\% \text{at.}$) . 32	32
I-4.f - Extension dans le cadre de l'hypothèse I 34	34
I-4.g - Extension dans le cadre de l'hypothèse II 36	36
I-4.h - Indices en faveur de l'existence de paires presque magnétiques	37
I - 5 - Propriétés des impuretés isolées	40
I-5.a - Susceptibilité	40
I-5.b - Effet Mössbauer	41
I-5.c - Chaleur spécifique	44
I - 6 - Propriétés des paires	46
I-6.a - Susceptibilité	46
I-6.b - Chaleur spécifique	51
I-6.c - Résistivité	57
I-6.d - Résonance Magnétique Nucléaire	61
I-6.e - Effet Mössbauer	64

I - 7 - Conclusion.....	67
I - 8 - Références	70
CHAPITRE II - DISPARITION DU MAGNETISME DANS UN "VERRE MAGNETIQUE" AU VOISINAGE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE : CAS DE <u>Au-Fe</u>	
publication dans "Journal of Applied Physics"	74 75
II - 1 - Introduction	77
II - 2 - Préparation des échantillons	80
II - 3 - Technique de mesure	83
II-3.a - Aimantation en champ fort	83
II-3.b - Susceptibilité initiale	84
II - 4 - Comparaison des susceptibilités mesurées par deux techniques différentes	86
II-4.a - Mesures en champ faible et alternatif .	86
II-4.b - Mesures à partir de l'aimantation obte- nue par une méthode statique	88
II - 5 - Susceptibilité réversible et aimantation thermomagnétique	94
II - 6 - Passage du non-magnétisme au magnétisme (notion de concentration critique : c_K) ..	100
II - 7 - Analyse de la susceptibilité au-dessus de la température d'ordre T_M des alliages très dilués ($c < 570$ ppm)	105
II-7.a - Comportement de l'impureté non magné- tique	105
II-7.b - Concentration d'impuretés magnétiques et presque magnétiques	108
II - 8 - Susceptibilité des alliages dilués et concen- trés ($c > 0,057$ %)	116
II - 9 - Chute de la susceptibilité réversible mesurée à $T < T_M$ au voisinage de la concentration critique $c_K \approx 400$ ppm.....	120
II - 10 - Aimantation en champ fort	127
II - 11 - Conclusion	130
II - 12 - Références	132
CHAPITRE III - L'AIMANTATION REMANENTE D'UN VERRE MAGNETIQUE	
III - 1 - Introduction	135 136

III - 2 - Description des propriétés irréversibles de <u>Au-Fe</u>	I 39
III-2.a - Acquisition de l'A.R.I. par application d'un champ H, et variation thermique de l'A.R.I.	I 39
III-2.b - Trainage de l'A.R.I.	I 43
III-2.c - Acquisition de l'A.T.R., susceptibilité irréversible	I 43
III-2.d - Propriété fondamentale de l'A.T.R. et de l'A.R.I. saturées d'un verre magnétique : représentation unique de $\frac{dM}{dT}$ en fonction de $\frac{T}{C}$	I 47
III-2.e - Passage au mictomagnétisme	I 49
III - 3 - Interprétation dans un modèle de monodomaines	I 52
III-3.a - Rappels du modèle de grains fins ...	I 52
III-3.b - Application au trainage magnétique .	I 54
III-3.c - Modèle de régions monodomaines dans un verre magnétique	I 54
III-3.d - Origine possible de l'énergie d'anisotropie	I 57
III-3.e - Variation thermique de l'aimantation rémanente	I 58
III - 4 - Conclusion	I 66
III - 5 - Références	I 69

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

Lorsque nous abordons en 1966 l'étude des alliages dilués d'impuretés de transition dans des matrices nobles la situation concernant ces alliages est relativement simple. Les impuretés sont classées tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental en impuretés magnétiques et impuretés non-magnétiques. Les alliages magnétiques sont assez bien caractérisés. Ils présentent un ordre magnétique au-dessous d'une température T_M proportionnelle à la concentration. Aux températures très inférieures à T_M , la susceptibilité initiale, et la chaleur spécifique proportionnelle à la température, sont indépendantes de la concentration. Cet état magnétique attribué à un arrangement désordonné et gelé des moments magnétiques à basse température est appelé aujourd'hui "verre de spins" ou "verre magnétique". Un regain d'intérêt pour l'étude expérimentale des alliages dilués apparaît en 1967, après l'explication par KONDO de l'origine du minimum de résistivité observé dans ces alliages. En particulier, il est suggéré qu'une impureté isolée dans une matrice noble pourrait être dans un état non-magnétique à $T < T_K$, la température de KONDO. C'est dans ce contexte que nous avons montré à cette période, (voir publication page 75) que la susceptibilité à l'état d'ordre d'un alliage Au-Fe est bien indépendante de la concentration lorsque cette concentration est comprise entre 0,1 % et 1 % et qu'elle chute aux concentrations inférieures. Ces mesures montrent l'effet de la concentration sur l'état magnétique d'un alliage et elles suggèrent la disparition du moment magnétique d'un certain nombre d'impuretés à très basse température et aux faibles concentrations ($c < 0,1 \%$).

L'étude de l'aimantation du système Cu-Fe dont la température de KONDO est relativement élevée ($T_K = 30 \text{ K}$) nous a permis de préciser le comportement de la susceptibilité d'une impureté de transition isolée et de montrer l'importance des effets d'interaction même dans un alliage très dilué (publication page 4).

Nous présentons ici l'ensemble de nos mesures d'aimantation sur Cu-Fe et Au-Fe. Elles nous permettent de décrire l'évolution d'un état non-magnétique d'une impureté isolée dans une matrice noble à l'état magnétique d'un "verre de spins" dans un alliage plus concentré.

Dans le premier chapitre consacré au système Cu-Fe, nous donnons d'abord les caractéristiques du montage expérimental que nous avons construit. Nous mettons ensuite en évidence le comportement non-magnétique d'une impureté isolée et l'existence d'un magnétisme résiduel sur des paires. La comparaison de nos mesures à des expériences plus récentes nous permet de préciser l'état magnétique des paires que nous observons.

Dans un deuxième chapitre nous étudions sur Au-Fe ($T_K = 0,46$ K) le passage d'un état non-magnétique aux concentrations évanescentes, à un état magnétique de type "verre de spins" au-dessus d'une concentration critique.

Enfin dans le troisième chapitre, nous rappelons que l'aimantation rémanente est une propriété intrinsèque aux verres de spins et nous utilisons un modèle macroscopique de monodomains pour décrire cette aimantation rémanente.

Ces trois chapitres doivent être publiés séparément ce qui justifie certaines répétitions.

CHAPITRE I

IMPURETES ISOLEES ET APPARITION DU MAGNETISME SUR DES PAIRES DANS

Cu-Fe

ONE-IMPURITY AND INTERACTION EFFECTS ON THE Cu:Fe MAGNETIZATION

J. L. Tholence and R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique, Cedex 166, 38 Grenoble, France

(Received 27 July 1970)

The magnetization of very dilute Cu:Fe alloys contains one term proportional to c due to the isolated impurities and another proportional to c^2 which is attributed to nearly magnetic or magnetic pairs. The susceptibility of the isolated iron atoms follows a Curie-Weiss law $C(T+T_k)^{-1}$ with $T_k=29$ K well below T_k . The c^2 term which is nearly saturated in 60 kOe at 1.3 K is responsible for the important temperature dependence of the initial susceptibility below T_k .

The Cu:Fe system is considered as a characteristic example of the Kondo effect at very low temperatures.¹ The existence of a compensated spin being suggested by the experiments of Daybell and Steyert,^{2,3} the nonexistence of the magnetic moment of the iron atom in copper was shown by Mössbauer effect,⁴ NMR,⁵⁻⁷ magnetization,⁸ and magnetoresistance measurements.⁹ The apparent existence of a magnetic moment at high temperatures is confirmed by the Curie-Weiss behavior of the susceptibility measured either directly or by NMR, Mössbauer effect, and by the logarithmic dependence of the resistivity on the temperature. The experimental results on the temperature dependence of the physical properties in the nonmagnetic region are very important for testing the different theories on the ground state of the impurity. Unfortunately the experimental situation is as complicated as the theoretical one. The susceptibility was found to follow a $T^{-1/2}$ law.³ The difference between the magnetization deduced from Mössbauer effect on iron and from NMR on copper was interpreted as due to the formation of a conduction-electron cloud around the impurity.^{6,7} The resistivity varies like $1-\alpha(T/T_k)^2$ and some interaction effects appear when the concentration reaches several hundred ppm.¹⁰ The variation of the specific heat seems to be proportional to T rather than to $T^{1/2}$.¹¹

We present here some new results on the Cu:Fe system which show the effects of the interactions on the magnetic properties of the alloys, when the one-impurity effects are separated from the interaction effects. The magnetization of our alloys has been measured between 0.05 and 33 K in fields up to 70 kOe. The method consists in the movement of the cylindrical sample ($\phi=7$ mm, $l=20$ mm) in the uniform field (10^{-3} over 6 cm) produced by a superconducting solenoid, inside two detection coils connected in series opposition. The variation of the magneti-

zation of our alloys when the temperature is decreasing from 1.3 to 0.05 K corresponds essentially to the nuclear magnetization of copper [$\chi \approx (3.5 \times 10^{-7})/T$ in emu/at. g], and we cannot distinguish with good accuracy the contribution of the iron atoms. Therefore, we shall present here only our measurements above 1.3 K.

All the samples were prepared from 99.999% Cu and 99.99% Fe. A first set of Cu:Fe samples has been obtained by fusion for 4 h in high vacuum at 1250°C in an alumina crucible. The sample A (455 ± 5 at. ppm) after annealing at 950°C for 24 h in a hydrogen atmosphere was quenched in a jet of gaseous hydrogen. The samples B (153 ± 3 ppm) and C (74 ± 2 ppm) were annealed at 1000°C for 24 h in quartz tubes sealed under vacuum, then quenched in cold water. The sample D (46 ± 2 ppm) was cooled in 2 h (natural cooling of the furnace). This first set allowed us to clarify the metallurgical problems involved and to observe their effects on the magnetization. Better quenched samples with more reproducible characteristics were obtained in a vacuum induction furnace, where the melting was followed by direct casting in a water-cooled mold (second set). The concentrations of these samples, determined by absorption spectroscopy analysis, are 11 ± 2 , 33 ± 2 , 108 ± 3 , 200 ± 4 , 314 ± 6 , 337 ± 9 , and 603 ± 9 at. ppm Fe. All the samples were kept in liquid nitrogen when not in use (the magnetization of 0.1% Cu:Fe may become twice as great after aging at 300 K for several months).

In Fig. 1(a), the magnetization curves at 1.3 K of all our alloys are represented. Similar curves were obtained at 4.2, 10, 20, and 33 K. For the calibration of the apparatus we have used the value of 0.881×10^{-7} emu/g¹² for the susceptibility between 1.3 and 4 K of a pure copper sample ($c < 2$ ppm Fe). The magnetization due to the iron impurities is given by the difference between the magnetization of the alloy and that of the pure copper sample. The slope $(dM/dH)_{H \sim 60 \text{ kOe}}$ is

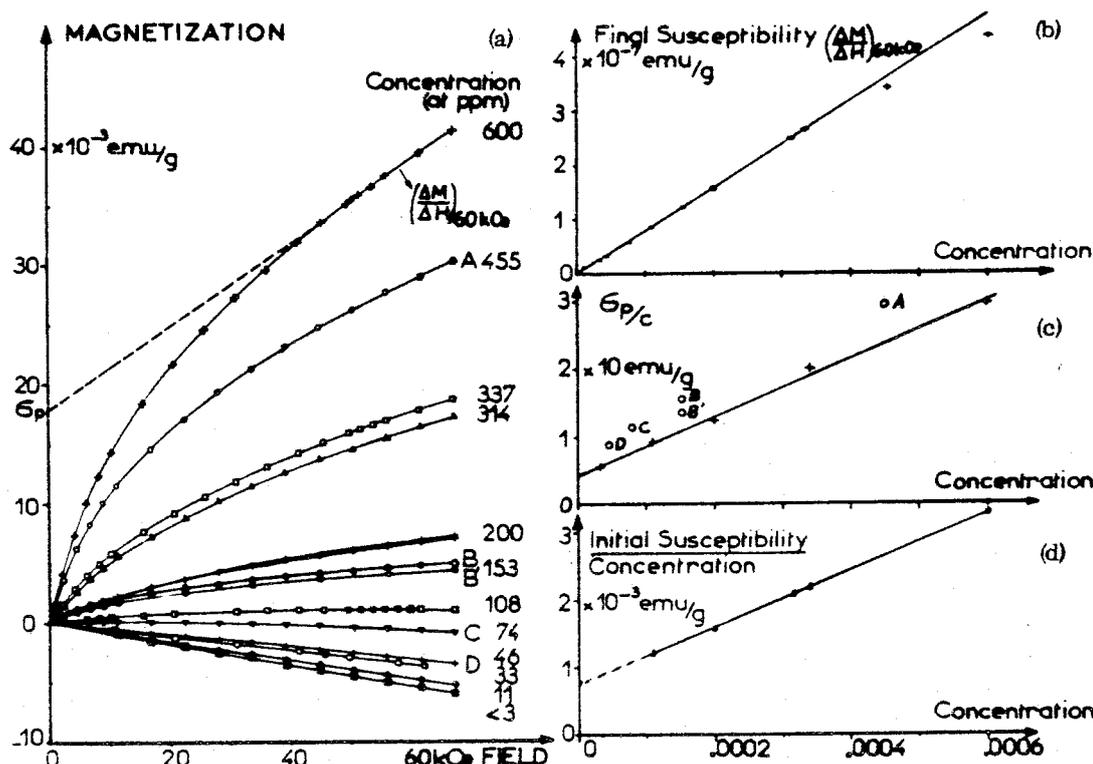


Fig. 1. (a) Magnetization curves $M(H)$ at 1.3 K before subtracting the diamagnetism of copper. (b) dM/dH at $H = 60$ kOe versus the concentration presents a linear dependence up to $c = 0.00034$. (c) σ_p/c vs c is fitted by a straight line for the second set of samples (crosses). The first set gives higher values (circles). (d) The initial susceptibility ($H < 1$ kOe) contains a c^2 term.

plotted as a function of the analyzed concentration in Fig. 1(b). We observe a linear variation with the concentration up to $c \approx 0.00034$ at. This behavior shows that the one-impurity effects govern the variations of the magnetization in high fields. Let us study now the part of the magnetization σ_p which seems to be saturated in high field. σ_p is obtained by a linear extrapolation to zero field from $H = 60$ kOe [Fig. 1(a)] and its variation as a function of the concentration is well represented by a straight line in the diagram of $\sigma_p/c = f(c)$ [Fig. 1(c)]. σ_p is equal to $4.5c + 4.3 \times 10^4 c^2$ emu/g. Moreover, for the insufficiently quenched samples (first set) the σ_p value is higher. The magnetization of the samples of the second set is smaller and less sensitive to the temperature than that of the first set of samples. The initial susceptibility ($H < 2$ kOe) contains also a c^2 term [Fig. 1(d)]. All these observations imply that some interaction effects are superposed on the one-impurity properties. The c^2 term may be attributed to the effects of pairs of impurities. The curvature of the magnetization as a function of the field, also observed in NMR experiments, cannot be attributed only to a negative polarization because, in this case, the magnetization should be proportional to the concentration at

all fields.

From what has been pointed out above we postulate that the magnetization may be given by an expression of the form $M(H) = M_1(H)c + M_2(H)c^2$. We have then plotted for different temperatures M/c versus c for several values of the field [Fig. 2(a)]. [Since the accuracy on the final slope $(dM/dH)_{60 \text{ kOe}}$ is very good we have considered it a better measurement of the concentration than the analysis in the region where it is seen to be linear in concentration. Therefore the values which are used for c in Fig. 2(a) for the samples of the second set are, respectively, 13, 111.5, 195, 316, and 337 at. ppm, which are easily seen to fall within the error bars of the analysis.] For all the alloys of the second series $M(H)/c$ is seen in Fig. 2(a) to be a linear function of c , for the lowest values of c ($c < 0.00034$ at.), where we expect the above approximation to be valid. $M_1(H)$ is obtained from the intercept at zero concentration. $M_2(H)$ is the slope of $M(H)/c$ vs c . $M_1(H)$ is almost proportional to the applied field up to 50 kOe [Fig. 2(b)]. Above, we observe a small curvature. The thermal behavior of $M_1(H)$ follows a Curie-Weiss law $\chi_1 = [dM_1(H)/dH]_{H=0} = C_1/(T + T_{r1})$ [Fig. 2(c)]. The Curie constant corresponds to an effective mo-

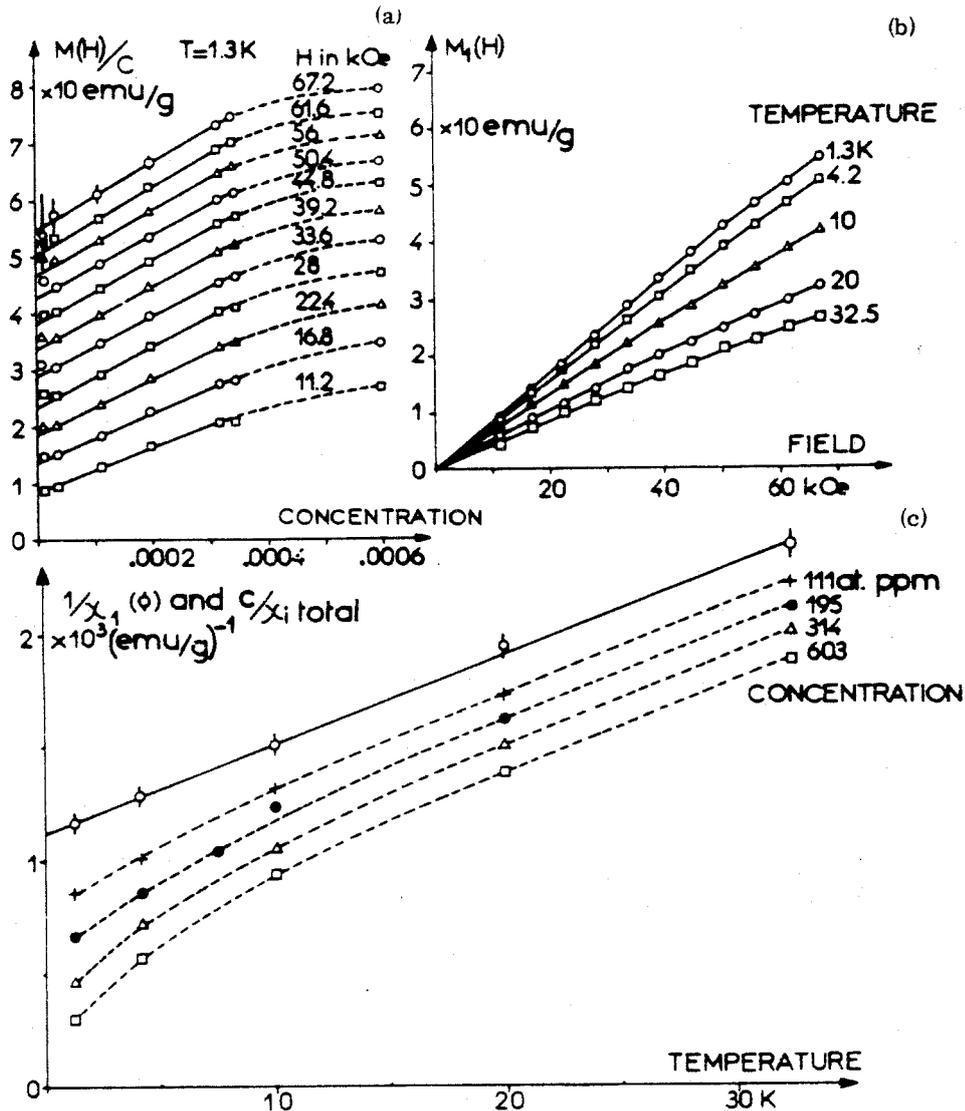


Fig. 2. (a) $M(H)_c$ is plotted versus c , to separate the c and c^2 terms of $M(H)$ [$M(H) = M_1(H)c + M_2(H)c^2$ up to $c = 0.00034$]. (b) Temperature and field dependence of $M_1(H)$. (c) The initial susceptibility of isolated impurities $\chi_1(H) = dM_1(H)/dH$ follows a Curie-Weiss law and may be compared to the total initial susceptibility (dashed curves).

ment $\mu_{eff} = 3.4\mu_B$ and T_k is equal to $29 \pm 1 \text{ K}$. These results are in a good agreement with the results of Hurd¹² obtained above T_k . The small curvature in high fields of $M_1(H)$ is not very surprising. Such an effect has been observed for some nearly magnetic impurities of nickel in palladium.¹³ The Curie-Weiss behavior of the magnetization due to the isolated impurities is well established for all temperatures either smaller than T_k ($T < T_k/10$) or higher. The $M_2(H)$ term is represented in Fig. 3(a). The pairs seem to be saturated in a field of 60 kOe at 1.3 K. The susceptibility $\chi_2 = (dM_2/dH)_{H=0}$ may be fitted by the law $\chi_2 = C_2/(T + T_{k2})$ with $0 < T_{k2} < 5 \text{ K}$. Let n be the concentration in moment carriers of spin S , then $(N/\mathfrak{M})2n\mu_B S = 6.1$

$\times 10^4 c^2 \text{ emu/g}$ (at 1.3 K and 60 kOe) and $(N/\mathfrak{M}) \times n4S(S+1)\mu_B^2/3K = 10.2c^2 \text{ (emu/g)}$ are the saturation and the Curie constant for the impurities responsible for the $M_2(H)$ term ($N = \text{Avogadro's number}$, $\mathfrak{M} = \text{molar mass}$). This gives $n = 130c^2$ and $S = 2.7 \pm 0.1$. This last value corresponds to the spin of two iron impurities ferromagnetically coupled and confirms the validity of our analysis of the c^2 term as being due to pairs.

Let us suppose that the condition of magnetism of the iron atom $U_{eff}\rho_d(E_F) = 1$ is not satisfied [$U_{eff} = \text{effective Coulomb interaction in Anderson's Hamiltonian}$, $\rho_d(E_F) = \text{density of states for one spin direction at the Fermi level}$]. In such a model of nearly magnetic impurities, we can imagine that the oscillating change¹⁴ in the den-

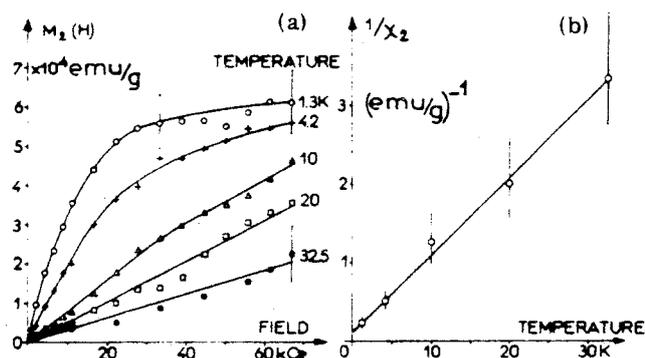


Fig. 3. (a) The c^2 term $M_2(H)$ is nearly saturated in 60 kOe at 1.3 K. (b) The initial susceptibility of pairs varies like $c^2/(T + T_{k2})$ with $0 < T_{k2} < 5$ K.

sity of states introduced by one neighbor impurity modifies the condition of magnetism, so that some pairs of impurities may have a Kondo temperature smaller than that of the isolated impurities. This has already been shown for the Au:Co and Cu:Co alloys.¹⁵ But here the pairs are not restricted to near-neighbor impurities, as evidenced by the high value which is found for n . Then, the oscillating character of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction, which probably couples the pairs, suggests that an equal number of antiferromagnetic pairs should exist. Then $260c^2$, the concentration of pairs, i.e., $520c^2$ concentration of impurities actually contributes to $M_2(H)$.¹⁶ Such a value implies that a neighbor may be found to build a pair in any of 520 given sites around an impurity and we suggest a critical radius (of the order of 11 Å in the fcc lattice of Cu) where this pair formation occurs. However, it remains to distinguish whether $M_2(H)$ is due to the ferromagnetic coupling between two magnetic or two nearly magnetic impurities. Such nearly magnetic pairs exist in the Au:Co and Cu:Co alloys, and in an external field they may be magnetized more easily than the isolated impurities.¹⁵

In the Cu:Fe system, the existence of nearly magnetic pairs is suggested by the more rapid increase of the linewidth of NMR on copper between 2 and 40 kOe.⁷ The contribution of really magnetic pairs to the linewidth would be independent of H and we suggest it is responsible for the linewidth found in zero field (extrapolated from 2 kOe) which was formerly interpreted as due to ferromagnetic clusters. The ratio of magnetic to nearly magnetic pairs obtained from the linewidths in zero field extrapolated from 2 and 50 kOe, respectively, would be about $\frac{1}{5}$.

Let us now compare our results with those of

Daybell and Steyert.³ First, the total susceptibility in zero field may be written $\chi(h=0) = \chi_0 + C_m/T$ rather than $\chi = \alpha T^{-1/2}$ for $T < 1$ K ($\chi_0 = 0.15 \times 10^{-8}$ emu/g ppm). Since their measurements were made at low temperature (< 1 K) and low field (< 1 kOe) we may expect that their value of χ_0 contains the contribution of all isolated impurities and nearly magnetic pairs. C_m/T is then the contribution of pairs which are really magnetic below 1 K. The values of C_m (respectively 1.19×10^{-8} , 2.9×10^{-8} , and 16.5×10^{-8} emu/g for the samples of 54, 145, and 330 ppm of Daybell and Steyert) are about 6 times smaller than our value of $10.2c^2$ emu/g deduced from Fig. 3(b). As from NMR results, about $\frac{1}{5}$ of the pairs are magnetic; at low temperatures they can be saturated in low fields (1 kOe).

To conclude, we have separated the properties of the isolated atoms from those of the pairs of impurities. One iron atom may be considered isolated (properties proportional to c) only if it has no neighbor iron atom in a sphere of radius $r_c \approx 11$ Å. The susceptibility of the isolated impurities follows a Curie-Weiss law $\chi = C/(T + T_k)$, to well below $T_k \approx 29$ K, and their magnetization is almost proportional to the applied field up to 70 kOe. For impurities within a distance $< r_0$ the criterion for magnetism is modified and they constitute a nearly magnetic or a magnetic pair.

The susceptibility in zero field and the linewidth of NMR of copper cannot be attributed only to one-impurity effects: The nearly magnetic pairs contribute to these properties by some terms proportional to c^2 , which are more field and temperature dependent below T_k than the terms proportional to c due to the isolated impurities. A careful study over a large region of concentration is necessary to separate this c^2 dependence.

¹A. J. Heeger and J. Kondo, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1969); Vol 23.

²M. D. Daybell and W. A. Steyert, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 398 (1967).

³M. D. Daybell and W. A. Steyert, *Phys. Rev.* **167**, 536 (1968).

⁴R. B. Frankel, N. A. Blum, B. B. Schwartz, and D. J. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1051 (1967).

⁵M. A. Jensen, A. J. Heeger, L. B. Welsh, and G. Gladstone, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 997 (1967).

⁶A. J. Heeger, L. B. Welsh, M. A. Jensen, and

- G. Gladstone, *Phys. Rev.* **172**, 302 (1968).
- ⁷D. Golibersuch and A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **182**, 584 (1969).
- ⁸B. Dreyfus, J. Souletie, J. L. Tholence, and R. Tournier, *J. Appl. Phys.* **39**, 846 (1968).
- ⁹P. Monod, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1113 (1967).
- ¹⁰W. M. Star and G. J. Nieuwenhuys, *Phys. Lett.* **29A**, 26 (1969).
- ¹¹J. C. F. Brock, J. C. Ho, C. P. Schwartz, and N. E. Phillips, in *Proceedings of the Eleventh International Conference on Low Temperature Physics, St. Andrews, Scotland, 1968*, edited by J. F. Allen, D. M. Finlayson, and D. M. McCall (St. Andrews University, St. Andrews, Scotland, 1969), p. 1229.
- ¹²C. M. Hurd, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1427 (1967).
- ¹³G. Chouteau, B. Manhes, and R. Tournier, in *Proceedings of the Eleventh International Conference on Low Temperature Physics, St. Andrews, Scotland, 1968*, edited by J. F. Allen, D. M. Finlayson, and D. M. McCall (St. Andrews University, St. Andrews, Scotland, 1969), p. 1316.
- ¹⁴B. Caroli, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1427 (1967).
- ¹⁵R. Tournier and A. Blandin, *Phys. Lett.* **24**, 397 (1970).
- ¹⁶Antiferromagnetic interactions at a distance $< r_c$ are not destroyed even by a field of 60 kOe, so that the saturation value measured is only due to ferromagnetic pairs. The Curie constant is nearly the same for $4N$ impurities with spin S or N superparamagnetic pairs with spin $2S$ plus N pairs with spin 0.

I - 1 -- I N T R O D U C T I O N

Nous nous proposons de décrire ici l'apparition du magnétisme dans l'alliage Cu-Fe. Avant que l'effet Kondo soit identifié (1964), on connaissait l'état magnétique d'une impureté de transition diluée dans une matrice noble à partir du tableau de Blandin-Friedel⁽¹⁾, établi à l'aide d'une condition locale de magnétisme analogue à la condition de Stoner pour les métaux purs^{(2),(3)}. Dans ce concept, les impuretés magnétiques interagissent par l'intermédiaire d'une polarisation de spin à longue distance; elles donnent naissance à un état magnétique ordonné à très basse température. Cet ordre, caractérisé par le fait que les spins sont gelés dans les différentes orientations de l'espace par le champ moléculaire local⁽¹⁾, est appelé aujourd'hui : "verre magnétique"⁽⁴⁾; cette appellation illustre bien le concept introduit alors.

L'existence d'un minimum de résistivité observé depuis longtemps dans les métaux nobles a été attribuée à la présence de fer, puis d'une manière plus générale à la présence d'impuretés de transition, dont la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss. Kondo a résolu ce problème⁽⁵⁾ en utilisant l'Hamiltonien d'échange $- J \vec{S} \vec{s}$ entre le spin S de l'impureté de transition et le spin s des électrons de conduction; il a calculé une variation logarithmique de la résistivité à $T > T_K$ (T_K est appelée température de Kondo), qui est vérifiée par l'expérience. Cette méthode ne peut être étendue au-dessous de T_K où elle diverge; un nouvel état de spin non magnétique à basse température a été suggéré pour lever cette divergence⁽⁶⁾. Grâce à ce concept, Schrieffer⁽⁷⁾ a suggéré que toutes les impuretés de transition diluées dans une matrice noble avaient une température de Kondo plus ou moins élevée, et qu'elles étaient magnétiques au-dessus de cette température T_K . Depuis, de nombreuses théories ont essayé de préciser les propriétés de l'impureté non magnétique au-dessous de T_K ^{(8),(9)}.

L'alliage Cu-Fe a été au centre du débat sur l'effet Kondo car sa température de Kondo relativement élevée permettait une étude aisée de ses propriétés au-dessus et au-dessous de T_K . Daybell et Steyert⁽¹⁰⁾, en particulier, ont mesuré la susceptibilité en faible champ et à très basses températures, prolongeant les expériences de Hurd⁽¹¹⁾ effectuées entre 30 et 300 K. Ils ont observé une susceptibilité sans cesse croissante lorsque la température diminue. La possibilité d'une divergence (en $\frac{1}{\sqrt{T}}$) de la susceptibilité de l'impureté de fer isolée, ainsi que l'existence possible d'un nuage d'électrons polarisés négativement autour de l'impureté a longtemps agité les spécialistes⁽¹²⁾. En effet des mesures de R.M.N. sur Cu^{63} dans Cu-Fe avaient conduit à conclure à l'existence d'un tel nuage⁽¹²⁾.

Nous avons entrepris l'étude du système Cu-Fe, à la suite d'études déjà faites au laboratoire sur un système magnétique comme Cu-Mn⁽¹³⁾ et sur un système non magnétique : Cu-Co⁽¹⁴⁾, dans le but de préciser le comportement d'un alliage qui se situe à la limite du magnétisme dans le tableau de Blandin-Friedel⁽¹⁾. Compte-tenu de l'expérience que le laboratoire avait du système Cu-Co : à savoir la présence d'un magnétisme résiduel sur des groupes de trois atomes de cobalt et le non-magnétisme d'impuretés isolées et de paires⁽¹⁴⁾, nous avons été conduits à considérer que l'alliage Cu-Fe contenait, lui aussi, un petit nombre d'impuretés magnétiques dont la susceptibilité pouvait être importante à très basses températures, et une majorité d'impuretés non magnétiques ayant une susceptibilité faible (de l'ordre de $\frac{\mu_B^2}{k_B T_K}$ avec $T_K \sim 8$ K)⁽¹⁵⁾.

Parallèlement au développement des idées et des expériences reliées à l'effet Kondo, le concept d'impuretés presque magnétiques, ayant une susceptibilité renforcée par le facteur $\frac{1}{1 - U \rho_d(E_F)}$ (U : interaction de Coulomb intra-atomique, $\rho_d(E_F)$: densité d'états d au niveau de Fermi de l'impureté), et étant le siège de fluctuations locales de spin, était introduit par Lederer et Mills⁽¹⁶⁾, pour les alliages isoélectroniques et vérifié dans les alliages Pd-Ni⁽¹⁷⁾. Une autre alternative à l'effet Kondo était alors proposée⁽¹⁸⁾ par l'extension du modèle de fluctuations locales de spin au cas de toutes les impuretés de transition dans les métaux nobles : les impuretés 3d étant presque magnétiques au-

dessous d'une température caractéristique dite température de fluctuation, et apparaissant magnétiques au-dessus de cette température lorsque la fréquence des fluctuations thermiques devient supérieure à la fréquence caractéristique des fluctuations de spin. L'existence dans Al-Mn⁽¹⁹⁾ et dans Cu-Fe^{(20),(21)} d'une variation de résistivité en T^2 au-dessous de T_K analogue à celle des Pd-Ni au-dessous de T_{SF} a contribué à assurer le succès de ce concept. Nous sommes donc face à deux types de théories; les unes basées, sur le modèle Kondo, considèrent que l'impureté porte un moment et que ce moment disparaît au dessous de T_K , les autres (fluctuations locales de spin) supposent que l'état fondamental de l'impureté est un état non magnétique et que l'impureté apparaît magnétique au-dessus d'une température T_{SF} . Ces deux théories dont l'une s'applique au-dessus de T_K , l'autre au-dessous de T_{SF} doivent décrire une même réalité expérimentale :

- Une susceptibilité finie à $T = 0$, dont la variation thermique est en T^2 à très basses températures, et qui doit suivre sensiblement une loi de Curie-Weiss à plus haute température ;

- Une résistivité dont la variation thermique est en T^2 à très basse température ;

- Une chaleur spécifique proportionnelle à la concentration, et proportionnelle à la température à très basse température. Le maximum de chaleur spécifique se situe à une température indépendante de la concentration.

Ces propriétés d'impuretés isolées peuvent être masquées par les effets d'interaction dans un alliage comme Cu-Fe qui contient aussi des impuretés magnétiques. Aussi nous avons été amenés à améliorer notre technique de mesure, et à rechercher une bonne méthode de préparation des échantillons avant d'entreprendre une étude détaillée des propriétés magnétiques en fonction de la concentration d'impuretés⁽²²⁾. Nous avons ainsi pu montrer que l'aimantation des alliages Cu-Fe peut s'analyser sous la forme

d'une contribution d'impuretés isolées ($\chi_1 \sim \frac{1}{T + 2g}$) et d'une susceptibilité de paires (en c^2) au comportement proche d'une loi de Curie. Par cette étude nous avons mis fin aux spéculations concernant l'existence d'un nuage de polarisation des électrons de conduction et d'une divergence de la susceptibilité d'impuretés isolées à très basses températures, et nous avons montré le rôle joué par les interactions aux très faibles concentrations. La preuve que notre analyse était correcte a été fournie par Hirschkoff et al. (23) qui ont montré l'existence d'une température d'ordre proportionnelle au nombre d'impuretés magnétiques, c'est-à-dire à c^2 .

Dans cet article, nous nous proposons d'exposer de manière détaillée l'ensemble de nos résultats expérimentaux et d'éclairer leur interprétation par les résultats obtenus par d'autres auteurs avec d'autres techniques. Nous chercherons à préciser notamment la nature des paires que nous observons, leur comportement magnétique et l'origine de leur formation.

Remarque : Dans la mesure où nous pourrions les distinguer nous appellerons :

- Impuretés magnétiques, celles qui peuvent donner lieu à un ordre magnétique à basse température.
- Impuretés non magnétiques, les impuretés dont la température de Kondo moyenne est la plus élevée dans l'alliage.
- Impuretés presque magnétiques, celles qui ne participent pas à un ordre magnétique, mais dont la température de Kondo moyenne est bien inférieure à celle des impuretés non magnétiques.

dessous d'une température caractéristique dite température de fluctuation, et apparaissant magnétiques au-dessus de cette température lorsque la fréquence des fluctuations thermiques devient supérieure à la fréquence caractéristique des fluctuations de spin. L'existence dans Al-Mn⁽¹⁹⁾ et dans Cu-Fe^{(20),(21)} d'une variation de résistivité en T^2 au-dessous de T_K analogue à celle des Pd-Ni au-dessous de T_{SF} a contribué à assurer le succès de ce concept. Nous sommes donc face à deux types de théories; les unes basées, sur le modèle Kondo, considèrent que l'impureté porte un moment et que ce moment disparaît au dessous de T_K , les autres (fluctuations locales de spin) supposent que l'état fondamental de l'impureté est un état non magnétique et que l'impureté apparaît magnétique au-dessus d'une température T_{SF} . Ces deux théories dont l'une s'applique au-dessus de T_K , l'autre au-dessous de T_{SF} doivent décrire une même réalité expérimentale :

- Une susceptibilité finie à $T = 0$, dont la variation thermique est en T^2 à très basses températures, et qui doit suivre sensiblement une loi de Curie-Weiss à plus haute température ;

- Une résistivité dont la variation thermique est en T^2 à très basse température ;

- Une chaleur spécifique proportionnelle à la concentration, et proportionnelle à la température à très basse température. Le maximum de chaleur spécifique se situe à une température indépendante de la concentration.

Ces propriétés d'impuretés isolées peuvent être masquées par les effets d'interaction dans un alliage comme Cu-Fe qui contient aussi des impuretés magnétiques. Aussi nous avons été amenés à améliorer notre technique de mesure, et à rechercher une bonne méthode de préparation des échantillons avant d'entreprendre une étude détaillée des propriétés magnétiques en fonction de la concentration d'impuretés⁽²²⁾. Nous avons ainsi pu montrer que l'aimantation des alliages Cu-Fe peut s'analyser sous la forme

d'une contribution d'impuretés isolées ($\chi_1 \sim \frac{1}{T + 2\theta}$) et d'une susceptibilité de paires (en c^2) au comportement proche d'une loi de Curie. Par cette étude nous avons mis fin aux spéculations concernant l'existence d'un nuage de polarisation des électrons de conduction et d'une divergence de la susceptibilité d'impuretés isolées à très basses températures, et nous avons montré le rôle joué par les interactions aux très faibles concentrations. La preuve que notre analyse était correcte a été fournie par Hirschkoﬀ et al. (23) qui ont montré l'existence d'une température d'ordre proportionnelle au nombre d'impuretés magnétiques, c'est-à-dire à c^2 .

Dans cet article, nous nous proposons d'exposer de manière détaillée l'ensemble de nos résultats expérimentaux et d'éclairer leur interprétation par les résultats obtenus par d'autres auteurs avec d'autres techniques. Nous chercherons à préciser notamment la nature des paires que nous observons, leur comportement magnétique et l'origine de leur formation.

Remarque : Dans la mesure où nous pourrions les distinguer nous appellerons :

- Impuretés magnétiques, celles qui peuvent donner lieu à un ordre magnétique à basse température.
- Impuretés non magnétiques, les impuretés dont la température de Kondo moyenne est la plus élevée dans l'alliage.
- Impuretés presque magnétiques, celles qui ne participent pas à un ordre magnétique, mais dont la température de Kondo moyenne est bien inférieure à celle des impuretés non magnétiques.

I - 2 -- PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons mis au point un appareil permettant de mesurer l'aimantation dans des champs compris entre 0 et 70 kOe et à des températures comprises entre 0,05 K et 50 K.

Les plus faibles températures sont obtenues par désaimantation adiabatique d'un alun de fer ammonium maintenu en contact thermique permanent avec l'échantillon. L'aimantation est mesurée par la méthode d'extraction où la cellule contenant l'ensemble sel paramagnétique et échantillon est déplacée dans l'axe du champ appliqué à l'échantillon : le déplacement de l'échantillon dans un champ constant, entre deux enroulements bobinés en sens inverse et connectés en série, produit aux bornes de ces enroulements un signal qui est intégré par un galvanomètre balistique. La déviation du galvanomètre est proportionnelle à l'aimantation.

I-2-a -- PRECAUTIONS A PRENDRE

Les mesures magnétiques sur des alliages très dilués comme Cu-Fe et Au-Fe sont difficiles, car l'aimantation totale de l'échantillon est généralement plus faible que l'aimantation diamagnétique de la matrice. Pour mesurer d'aussi faibles aimantations, il est nécessaire de réduire toutes les contributions parasites qui peuvent fausser la mesure. Ces contributions parasites ont des origines variées et il est plus ou moins difficile de les éliminer :

- Les bobines de détection doivent être soigneusement compensées pour être insensibles aux variations éventuelles du champ appliqué à l'échantillon, et elles doivent être parfaitement immobilisées par rapport à la bobine créant ce champ.

- Les aimantations parasites dues au mouvement de la cellule dans un champ magnétique peuvent être diminuées par l'utilisation de pièces cylindriques de grande longueur par rapport

à la longueur de la bobine de détection.

- Afin d'éviter l'apparition de courants de Foucault lors du déplacement de la cellule, il faut éliminer le plus possible les pièces conductrices lors de sa construction. Le contact thermique qui assure le refroidissement de l'échantillon par le sel paramagnétique est nécessairement constitué de fils métalliques d'une section totale suffisante ; ces fils sont isolés les uns des autres et assemblés au moyen d'une résine epoxy sous la forme d'une nappe tubulaire que nous décrivons plus loin.

- Pour limiter les courants de Foucault dans l'échantillon lui-même, il est nécessaire d'avoir un champ magnétique bien homogène sur toute la distance d'extraction.

Nous avons représenté sur la figure 1 la cellule contenant l'ensemble sel-échantillon, les deux bobines supraconductrices, (l'une sert à la désaimantation adiabatique du sel paramagnétique, l'autre crée le champ au niveau de l'échantillon), et la bobine de détection. Nous présenterons seulement les principales caractéristiques de notre appareil, et quelques détails sur la manière d'éliminer les contributions parasites à la mesure de l'aimantation.

I-2-b -- BOBINES SUPRACONDUCTRICES

- Le champ sur l'échantillon est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti (T 48 B "supercon") dont le diamètre interne utilisable est de 3 cm. Le champ maximum atteint par cette bobine est de 81 kOe, mais les mesures sont faites entre 0 et 70 kOe. L'homogénéité est obtenue au moyen de deux encoches (interne et externe) ; elle est toujours meilleure que 3×10^{-3} sur 6 cm (ce qui correspond à la somme de la distance d'extraction : 4 cm et de la longueur de l'échantillon) dans les champs supérieurs à 10 kOe. Dans les faibles champs, l'inhomogénéité est de l'ordre de 50 Oe. L'homogénéité du champ ainsi obtenue permet de mesurer l'aimantation du cuivre pur, la contribution de courants de Foucault n'est observée que dans de faibles champs (0 - 5 kOe).

450 mm

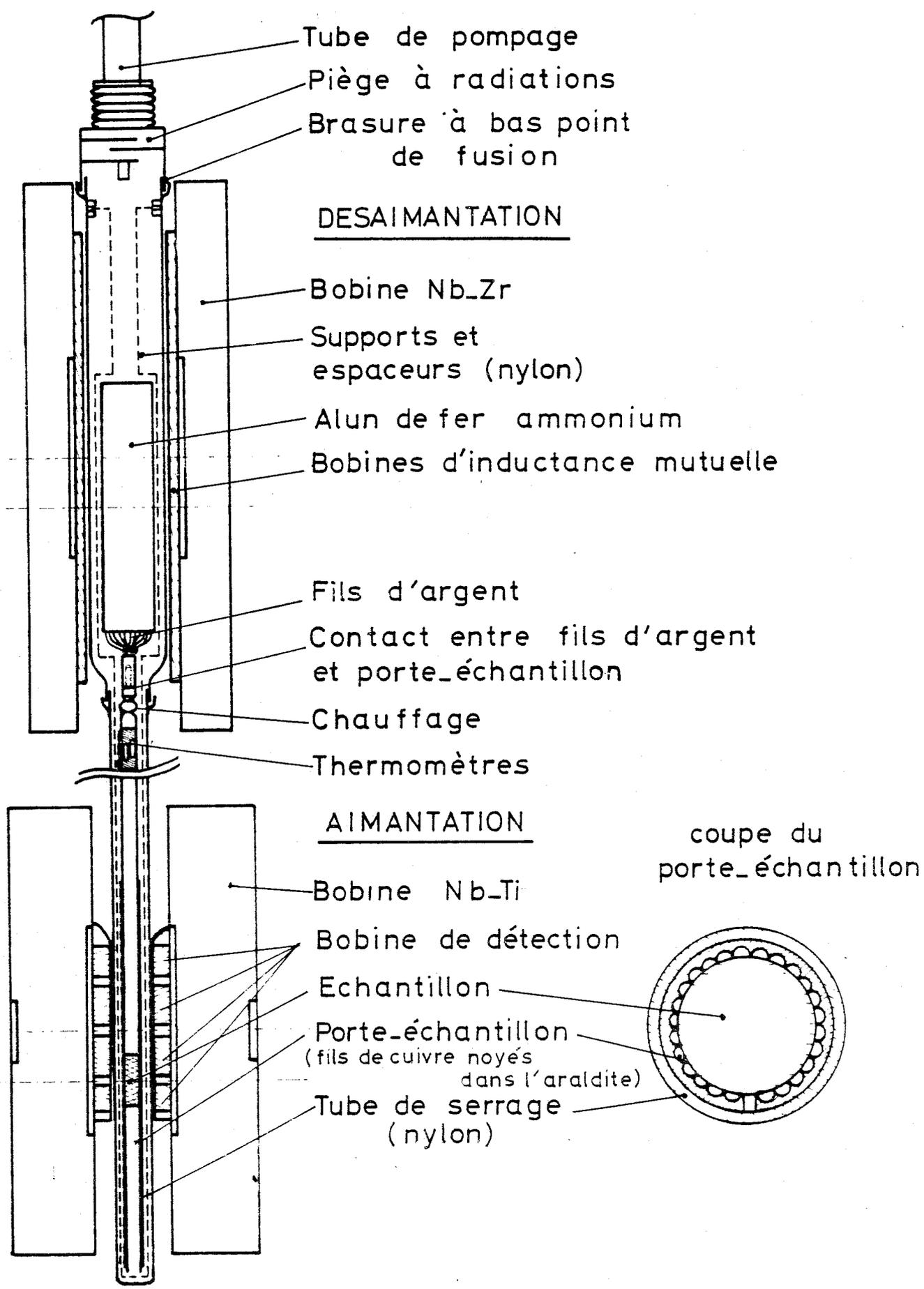


FIGURE 1

- Le champ magnétique sur le sel est donné par une bobine de Nb-Zr, qui peut fournir un champ d'environ 25 kOe. Après la désaimantation adiabatique, le champ sur le sel doit rester très faible. Pour éviter tout échauffement par le champ de fuite de la bobine Nb-Ti, la distance entre le sel et l'échantillon est fixée à 45 cm, et la bobine Nb-Zr est court-circuitée après la désaimantation de manière à s'opposer à ce champ de fuite.

I-2-c -- SOURCE FROIDE ET PORTE-ECHANTILLON

Le sel paramagnétique ($\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) est cristallisé sur un support constitué de 1500 fils d'argent de 0,15 mm de diamètre dont une extrémité est soudée sur une pièce de cuivre taraudée sur laquelle vient se visser le porte-échantillon. Le sel se présente sous la forme d'un cylindre de 20 mm de diamètre et de 100 mm de long.

Le porte-échantillon est constitué de 50 fils de cuivre de 0,4 mm de diamètre (fig. 1). Ces fils sont usinés pour avoir une forme demi-cylindrique, ils sont ensuite assemblés et collés au moyen d'une résine époxy, pour former un tube dont les diamètres intérieur et extérieur sont de 7 mm et 8,4 mm. Ce tube est fendu suivant une génératrice, et les fils de cuivre sont soudés à une extrémité sur une vis de cuivre qui permet de fixer le porte-échantillon sur la source froide et qui assure le contact thermique (voir figure 1).

L'échantillon (7 mm de diamètre, 20 mm de long) est placé dans ce tube porte-échantillon. Sa surface cylindrique est en contact thermique avec les fils de cuivre, et un tube de nylon placé autour du tube porte-échantillon assure un bon contact thermique entre les fils de cuivre et l'échantillon, par différence de contraction à basse température. Des supports de nylon maintiennent l'ensemble sel et porte-échantillon à l'intérieur de la cellule et assurent aussi leur isolement thermique par rapport au bain d'hélium (en l'absence de gaz d'échange).

La cellule elle-même est constituée de trois parties assemblées par des brasures à faible point de fusion, qui permettent un démontage facile. La partie la plus basse (autour du porte-échantillon) est constituée de résine époxy (araldite B) et d'une jonction résine-cuivre-laiton, réalisée selon la méthode décrite par Wheatley⁽²⁴⁾, au niveau de la brasure⁽²⁵⁾.

Nous obtenons ainsi, au niveau de la bobine de détection, un ensemble porte-échantillon constitué seulement de tubes de grande longueur (par rapport à la longueur de la bobine de détection), dont la contribution à la mesure de l'aimantation est négligeable.

I-2-d -- THERMOMETRIE

Les températures sont mesurées au moyen de résistances de carbone placées à 30 cm de l'échantillon. Ces résistances sont collées au moyen d'une résine époxy (Stycast) dans un cylindre de cuivre pur qui est maintenu en contact thermique avec les fils de cuivre de la même manière que l'échantillon. Une résistance de 220 Ω , 1/2 W (Speer) étalonnée à partir de la susceptibilité d'un nitrate de cérium magnésium⁽²⁶⁾ est utilisée pour la mesure des températures inférieures à 4,2 K. La température mesurée au moyen de cette résistance peut être contrôlée, soit en mesurant la température du bain d'hélium liquide (entre 1,3 K et 4,2 K) lorsque l'ensemble sel-échantillon est mis en contact thermique avec le bain au moyen de gaz d'échange, soit en mesurant la température à partir de la susceptibilité du sel paramagnétique lorsque la température est inférieure à 1,3 K.

Les températures supérieures à 4,2 K sont obtenues par chauffage de l'ensemble sel-échantillon. Ces températures sont mesurées jusqu'à 40 K à l'aide d'une résistance Allen-Bradley de 68 Ω étalonnée avec un thermomètre au germanium⁽²⁷⁾. Le gradient de température entre l'échantillon et les thermomètres est inférieur à 0,003 K à très basse température (0,05 K) et de l'ordre de 1 % pour les températures élevées.

I-2-e -- TECHNIQUE DE MESURE DE L'AIMANTATION

La bobine de détection est constituée de deux enroulements placés en série. Chaque enroulement est constitué de 17 000 spires de fil de cuivre de 0,1 mm de diamètre; ces enroulements sont encochés de façon à ce que la carte de champ de la bobine de détection présente deux paliers de 20 mm de long, correspondant aux positions extrêmes de l'échantillon. La largeur de ces paliers de champ permet un centrage facile de l'échantillon dans la bobine de détection. Une résistance en série dans le circuit de mesure permet de compenser pour chaque valeur du champ la magnéto-résistance de la bobine de détection, et de modifier la sensibilité. Une résistance en parallèle à l'entrée du galvanomètre permet d'ajuster la résistance équivalente du circuit à une valeur adaptée au galvanomètre. Le signal intégré par le galvanomètre est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. L'étalonnage est obtenu en attribuant à la pente en champ fort de l'aimantation d'un échantillon d'or pur la valeur de la susceptibilité de l'or : $\chi = 1,42 \times 10^{-7}$ emu/g. Les quelques impuretés magnétiques dans l'or sont facilement saturées dans un champ externe à très basse température. La sensibilité du montage est de 4×10^{-4} uem pour 1 mm de déviation à 1,5 m du galvanomètre.

I - 3 -- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le fer est peu soluble dans le cuivre; on a d'ailleurs observé que l'aimantation d'échantillons concentrés augmente après un long séjour à la température ambiante. Les atomes de fer qui se regroupent forment des amas ferromagnétiques dont l'aimantation est facilement saturable à basse température. Pour éviter le plus possible la formation de ces amas nous prenons la précaution de conserver nos échantillons dans l'azote liquide.

Les échantillons : A, E, F ont été recuits pendant 24 heures à 950°C dans une atmosphère d'hydrogène puis trempés dans un flux d'hydrogène gazeux ; Leur aimantation par atome de fer est représentée figure 2 . Puisque l'alliage Cu-Fe a une température de Kondo de 29 K, on s'attendrait à trouver une aimantation proportionnelle au champ ; En réalité, une forte courbure de l'aimantation en fonction du champ est observée, surtout pour l'échantillon F ; Elle est caractéristique de la présence d'impuretés magnétiques ou d'amas obéissant grossièrement à une loi de Brillouin. (Il convient de ne pas attacher trop d'importance aux valeurs relatives des échantillons E et F qui n'ont pas été analysés. Ils contiennent probablement une quantité de fer de l'ordre de 75 % de la concentration nominale). Les échantillons B et C ont été recuits sous vide pendant 24 heures à 1000°C dans un tube de quartz scellé. Le tube était plongé et brisé dans l'eau froide après recuit : les amas ferromagnétiques sont moins nombreux que dans le cas précédent. L'échantillon B a été recuit à nouveau à 1000°C pendant 24 heures dans une atmosphère réductrice de CO, puis trempé directement dans l'eau froide. Après ce traitement, l'aimantation mesurée est représentée par la courbe B' qui se situe au-dessous de la courbe B, ce qui indique que le fer est mieux dissous après ce traitement.

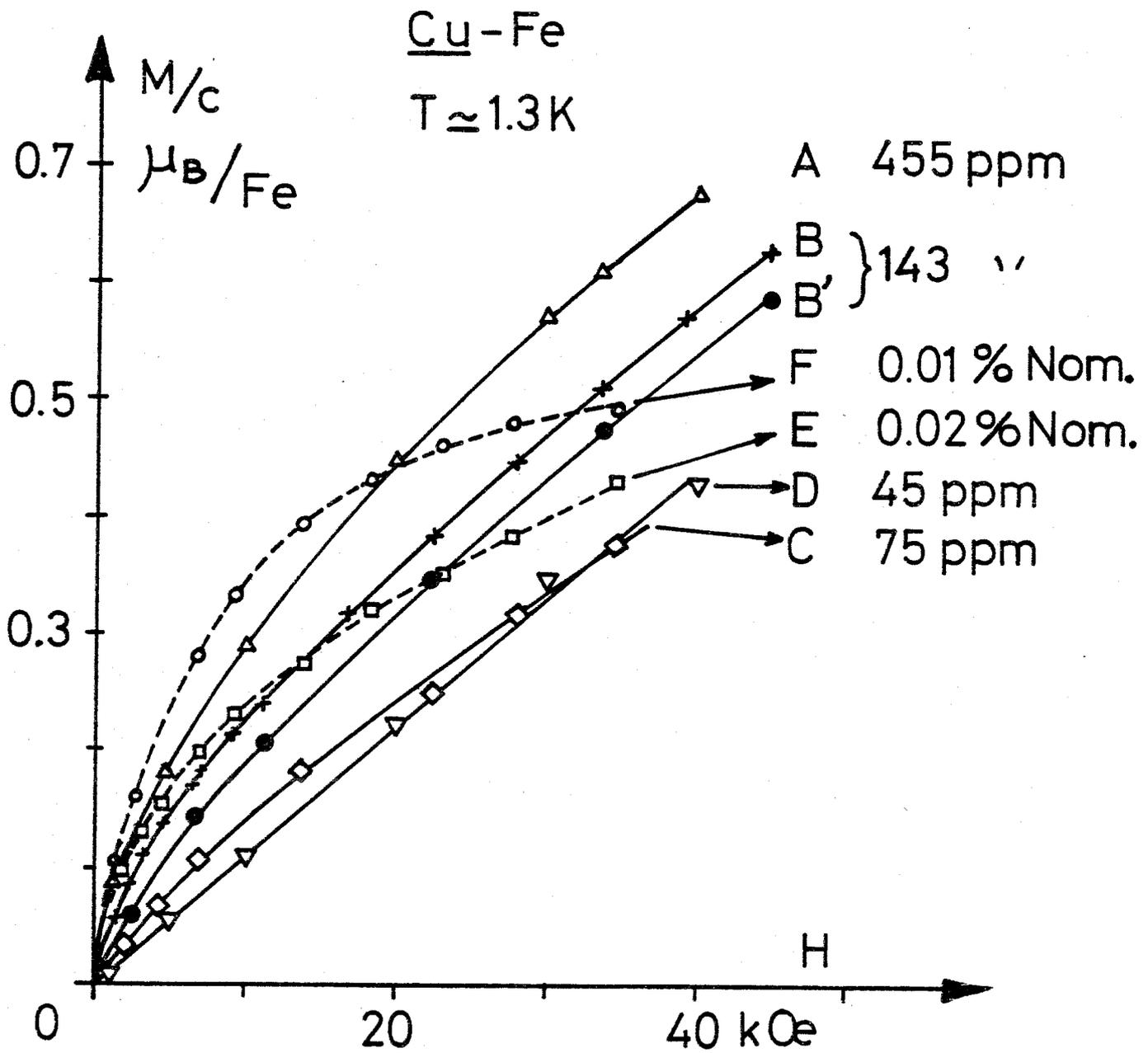


FIGURE 2

L'échantillon D (concentration : 45 ppm) a été fondu sous vide dans un creuset en alumine et refroidi lentement à la vitesse de refroidissement du four. L'aimantation n'indique pas la présence d'amas ferromagnétiques en nombre important, ce qui semble indiquer une bonne solubilité du fer dans le cuivre à cette faible concentration.

Une autre série d'échantillons a été préparée au four à induction. Après fusion sous vide pendant 5 mn, les échantillons sont coulés directement dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau⁽²⁸⁾. Leur aimantation (à concentration égale) est plus faible que celle des échantillons précédents. La contamination de l'échantillon par le creuset lui-même est réduite, car l'alliage liquide est en semi-lévitiation au-dessus d'un support de cuivre refroidi à l'eau. Le faible temps de fusion réduit la quantité de fer perdue par vaporisation, et les concentrations analysées sont presque égales aux concentrations nominales⁽²⁹⁾.

Dans le tableau 1 nous avons résumé l'ensemble des renseignements concernant les échantillons étudiés.

T A B L E A U n° 1

DESIGNATION	CONCENTRATION NOMINALE %	CONCENTRATION ANALYSEE at ppm	FUSION		RECUIT			TREMPE
			Température	durée	Température	durée	atmosphère	
A	0,05 %		1 250°C	4 h	950°C	24 h	H ₂	flux de H ₂
E	0,02		"	"	"	"	"	"
F	0,01		"	"	"	"	"	"
B	0,02	153 ± 3	"	"	1000°C		vide	Ampoule cassée dans l'eau froide
B'	0,02	"	"	"	1000°C		CO	directe dans l'eau
C	0,01	74 ± 2	"	"	1000°C		vide	Ampoule cassée dans l'eau froide
D	0,005	46 ± 2	"	"	"			
	0,06	603 ± 9	Four H.F.	5 mn				
	0,034	337 ± 9	"					
	0,034	314 ± 6	"					
	0,02	200 ± 10	"					
	0,02	200 ± 5	"					
	0,01	108 ± 3	"					
	0,01		"					
	0,0025	33 ± 2	"					
	cuivre pur	11 ± 2	"					
	cuivre pur	< 3 ppm	"					

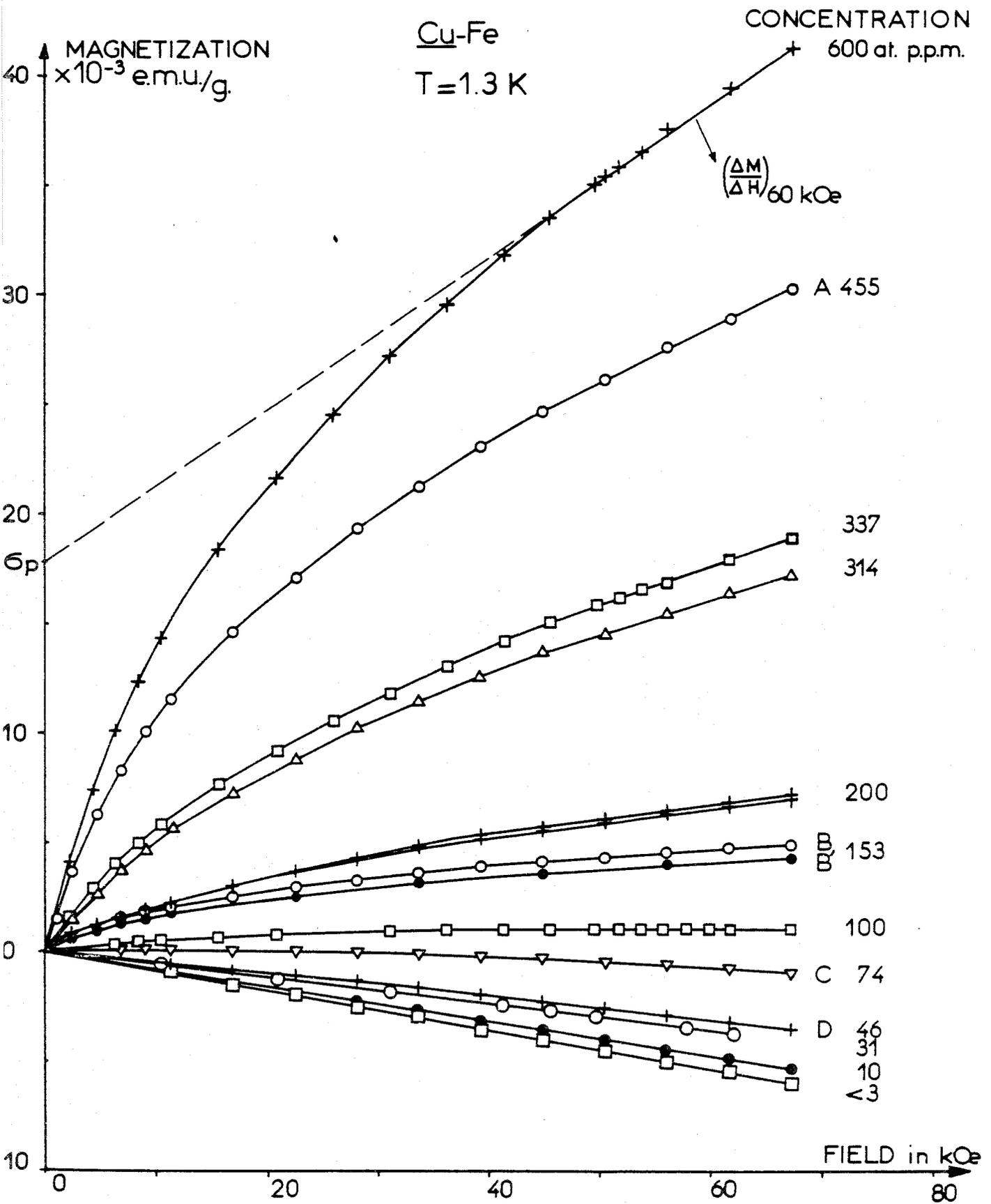


FIGURE 3

I - 4 -- ETUDE DE L'AIMANTATION M(H,T)

I-4-a -- DECOMPOSITION DE L'AIMANTATION : $M = M_1c + M_2c^2$

Les courbes d'aimantation à 1,3 K des différents échantillons sont représentées fig. 3. Les deux échantillons les plus dilués sont en réalité constitués de cuivre "pur" fondu. L'analyse par spectroscopie d'absorption a permis de détecter respectivement moins de 3 ppm de fer pour l'un, et 11 ppm pour l'autre. L'aimantation de l'échantillon le plus pur correspond à la précision expérimentale près ($\pm 1\%$) à l'aimantation du cuivre pur ($\chi = 0,88 \times 10^{-7}$ uem/g) telle qu'elle a été mesurée par Hurd⁽¹¹⁾.*

Sur cette figure nous remarquons que l'aimantation présente une courbure d'autant plus prononcée que la concentration est plus forte. Nous caractériserons cette courbure par une quantité ϵ_p obtenue en extrapolant en champ nul la pente finale des courbes d'aimantation dans 60 kOe, soit $(\frac{dM}{dH})_{H=60kOe}$.

Les valeurs de ϵ_p à 1,3 K sont reportées dans le diagramme $\epsilon_p/c = f(c)$ (fig. 4). Elles sont plus faibles pour les échantillons trempés directement depuis l'état liquide⁽²⁸⁾ et peuvent se mettre sur une droite d'équation : $\epsilon_p = 4,5 c + 4,5 \times 10^4 \times c^2$.

La variations en c^2 de ϵ_p signifie que la courbure est due probablement à des paires formées à partir d'impuretés de fer réparties au hasard dans la matrice. Dans le cas d'alliages moins bien trempés, les valeurs plus élevées de ϵ_p indiquent la formation probable d'amas ferromagnétiques en nombre plus important que ceux qui seraient formés de manière aléatoire dans une solution solide parfaitement désordonnée.

* L'aimantation due au fer est obtenue en retranchant de l'aimantation mesurée la contribution diamagnétique du cuivre $M_{Cu} = -0,88 \cdot 10^{-7} \times H$ en uem/g. Dans la suite, figures et discussions se rapportent à l'aimantation due au fer.

Cu-Fe

+F

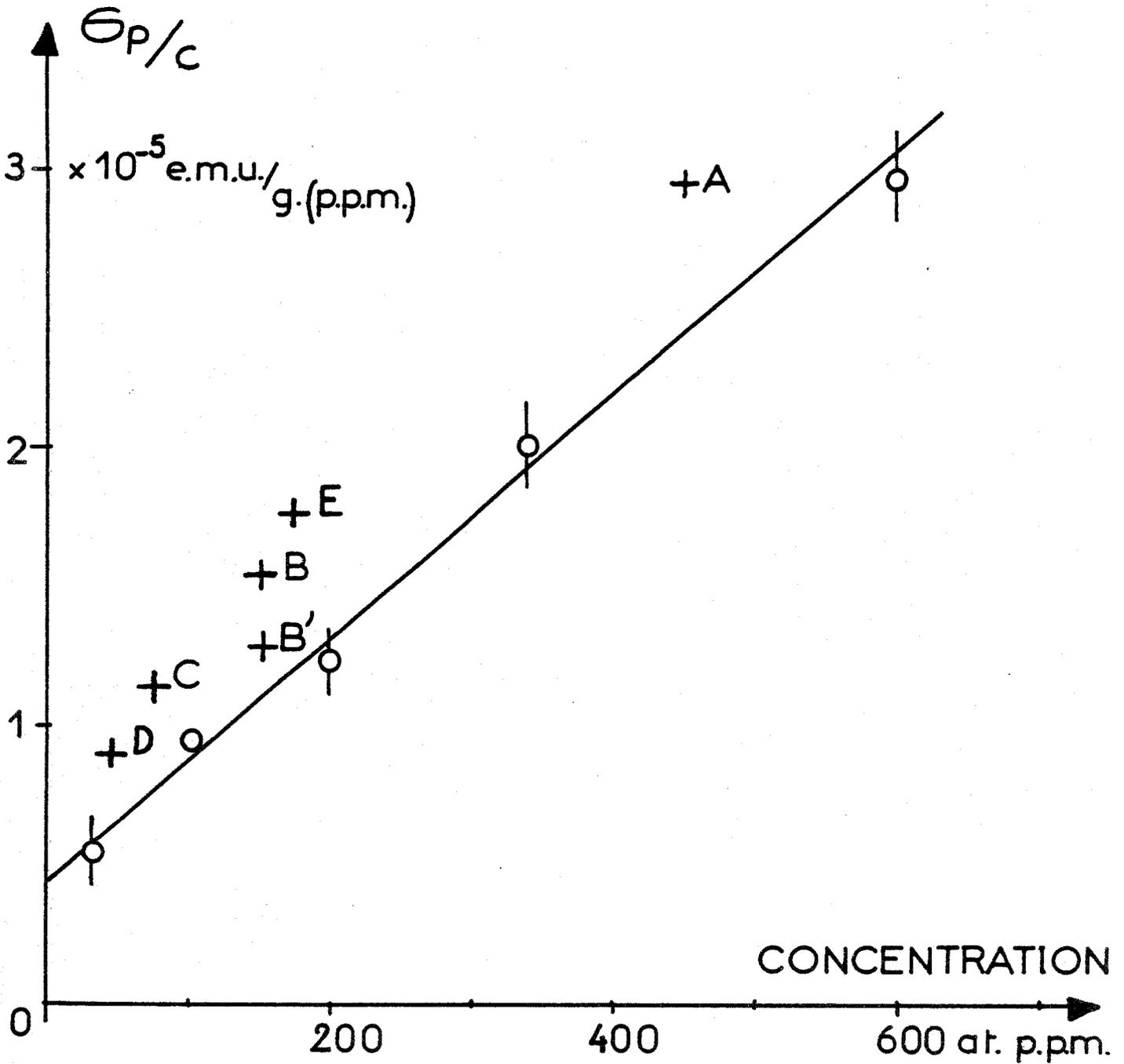


FIGURE 4

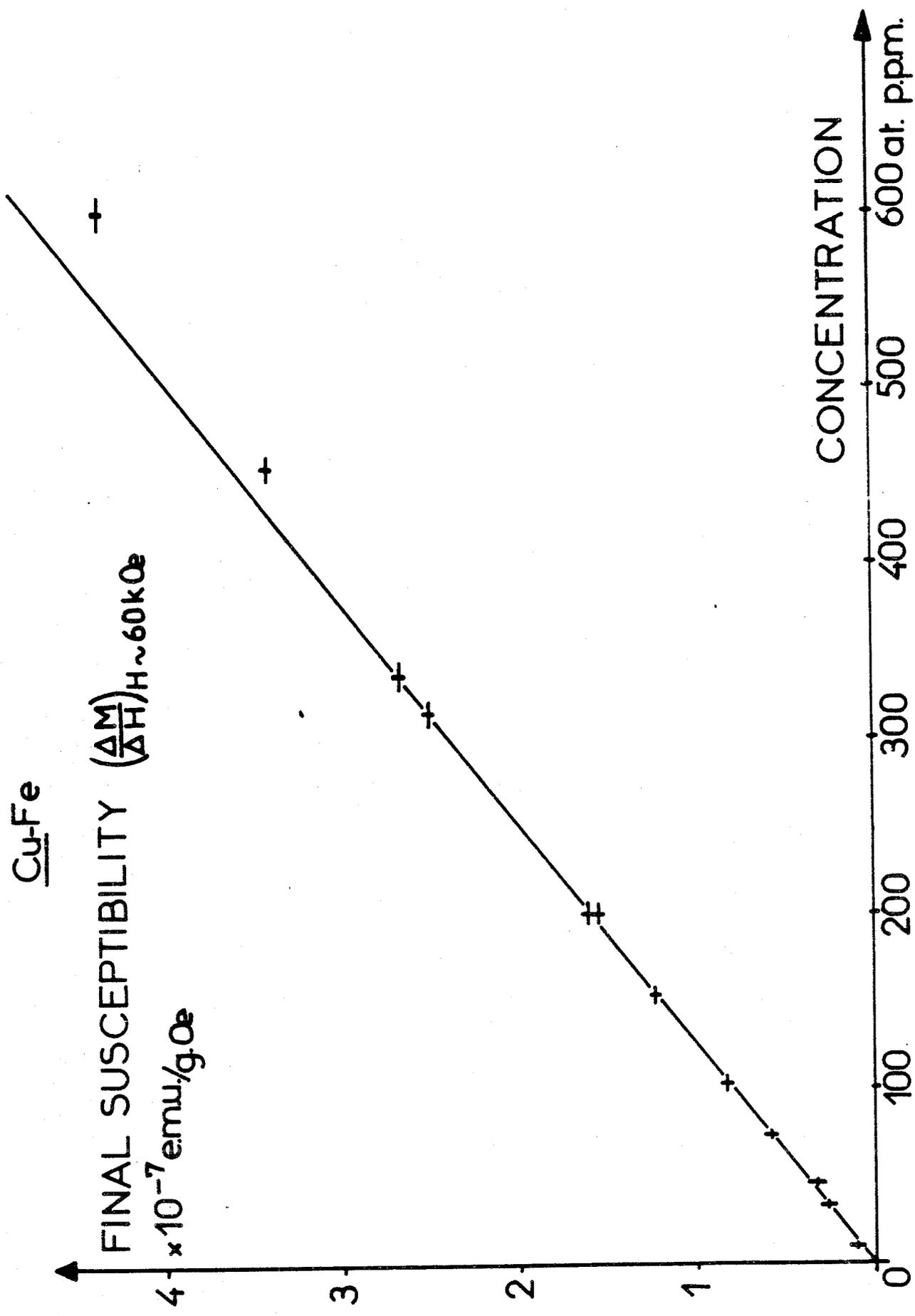


FIGURE 5

Par contre, la pente finale de l'aimantation en champ fort $\left(\frac{\partial M(H)}{\partial H}\right)_{T=1,3 \text{ K}}$ représentée fig. 5 est proportionnelle à la concentration pour $c < 0,00034$; elle traduit donc des effets à une impureté. La susceptibilité en champ faible (fig. 3) comme l'aimantation dans un champ donné quelconque comporte deux termes, l'un proportionnel à la concentration, l'autre proportionnel au carré de la concentration. Il se superpose donc aux effets à une impureté (terme proportionnel à c) des effets d'interaction qui contribuent par un terme en c^2 à l'aimantation, et qui semblent se saturer dans un champ suffisamment élevé ($\sim 50 \text{ kOe}$).

Pour séparer ces deux termes il est nécessaire de connaître la concentration avec une meilleure définition que les valeurs données par analyse spectroscopique. Nous accorderons une plus grande confiance à nos valeurs de susceptibilité finale pour mesurer de manière précise la concentration de nos échantillons dilués, et nous admettrons que la pente finale de l'aimantation $\left(\frac{\partial M(H)}{\partial H}\right)_{H \sim 60 \text{ kOe}}$ est bien représentée par une droite pour $c < 0,00034$. Par une méthode de moindres carrés, on obtient des valeurs de concentrations (13, 111,5, 195, 316, 337 ppm) qui sont à l'intérieur des barres d'erreurs données par l'analyse chimique (tableau 1). Nous supposons que l'aimantation $M(H,T)$ peut s'écrire sous la forme $M(H,T) = M_1(H,T) \times c + M_2(H,T) \times c^2$ dans la limite des faibles concentrations. Pour vérifier cette hypothèse à chaque température nous traçons :

$$\frac{M(H)}{c} = M_1(H) + M_2(H) \times c$$

en fonction de la concentration et pour différentes valeurs du champ magnétique H . (Un exemple est donné fig. 6 pour $T = 1,3 \text{ K}$). $\frac{M(H)}{c}$ est une fonction linéaire de la concentration à faible concentration ($c < 0,00034$), $M_1(H)$ est la limite de $\frac{M(H)}{c}$ lorsque $c \rightarrow 0$ et $M_2(H)$ est la pente de $\frac{M(H)}{c} = f(c)$.

I-4-b -- VARIATIONS DE M_1 et de M_2 AVEC H et T

$M_1(H, 1,3 \text{ K})$ est représentée fig. 7. Cette aimantation est proportionnelle au champ magnétique, et présente seulement une légère courbure en champ fort. (Nous pouvons remarquer qu'en

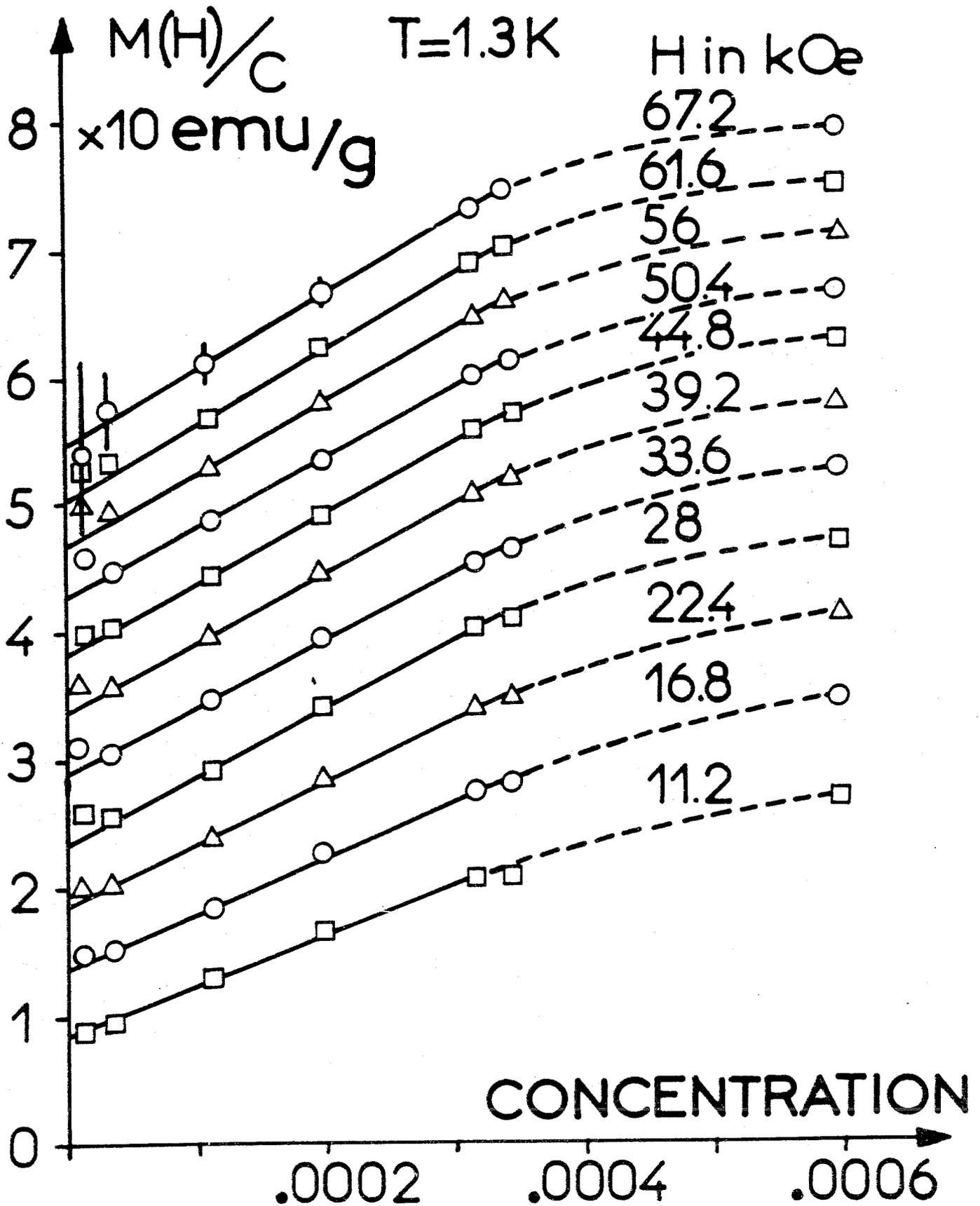


FIGURE 6

extrapolant en champ nul la pente $(\frac{dM_1}{dH})_{H=60 \text{ kOe}}$, on obtient une ordonnée à l'origine qui correspond exactement au terme en c de σp , qui caractérise la courbure de l'aimantation. Ceci confirme bien l'existence d'une légère concavité de l'aimantation à une impureté, entre 0 et 60 kOe.

L'aimantation $M_1(H, T)$ dépend peu de la température (elle augmente d'un facteur deux lorsque T décroît de 30 K à 1,3 K). La susceptibilité initiale de $M_1(H, T)$ suit une loi de Curie-Weiss (fig. 7).

$$\chi_1 = \left(\frac{\partial M_1(H, T)}{\partial H} \right)_{H < 10 \text{ kOe}} = \frac{C_1}{T + \theta_1}$$

avec : $\theta_1 = 28,5 \pm 1,5 \text{ K}$ et : $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_B$

Cette faible variation de χ_1 en fonction de T caractérise un comportement non magnétique des impuretés isolées, et la température θ_1 qui caractérise ce comportement de Curie-Weiss sera aussi appelée par la suite "température de Kondo : T_K ". Si on extrapole à concentration nulle la susceptibilité initiale totale par impureté : $\frac{1}{c} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H < 1 \text{ kOe}}$, on constate qu'elle est bien égale à $\chi_1(T)$, ce qui confirme que l'analyse précédente est valable quelque soit le champ magnétique.

Le terme $M_2(H)$ est plus difficile à obtenir avec précision; l'erreur sur la pente de $\frac{M(H, T)}{c} = f(c)$ est plus importante et due principalement aux erreurs sur la concentration analysée. Il varie beaucoup plus rapidement avec la température (fig. 7) que le terme $M_1(H)$ et il semble se saturer en champ fort (60 kOe) à 1,3 K.

La susceptibilité initiale $\chi_2 = \left(\frac{\partial M_2(H, T)}{\partial H} \right)_{H < 1 \text{ kOe}}$ suit une loi de Curie-Weiss : $\frac{C_2}{T + \theta_2}$, avec : $0 < \theta_2 < 5 \text{ K}$. Cette indétermination de θ_2 pourrait être attribuée à la mauvaise précision des valeurs $\frac{1}{\chi_2}$, et au fait que le comportement magnétique des

Cu-Fe

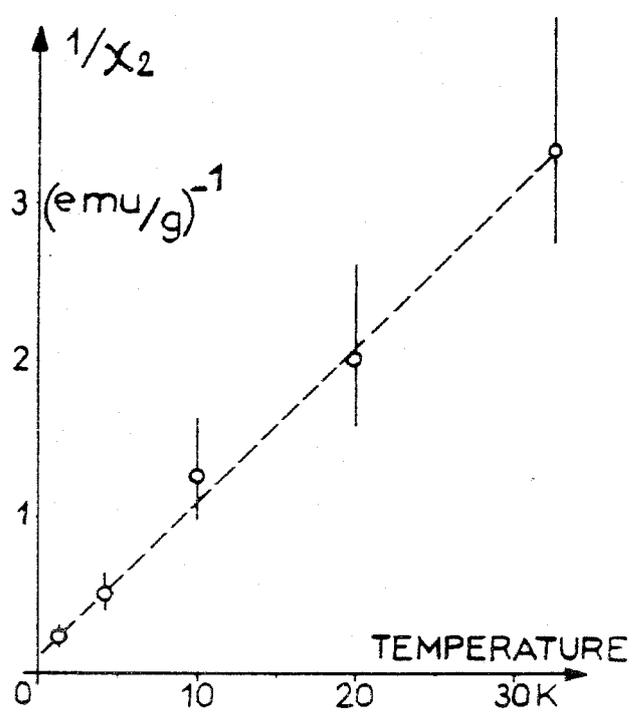
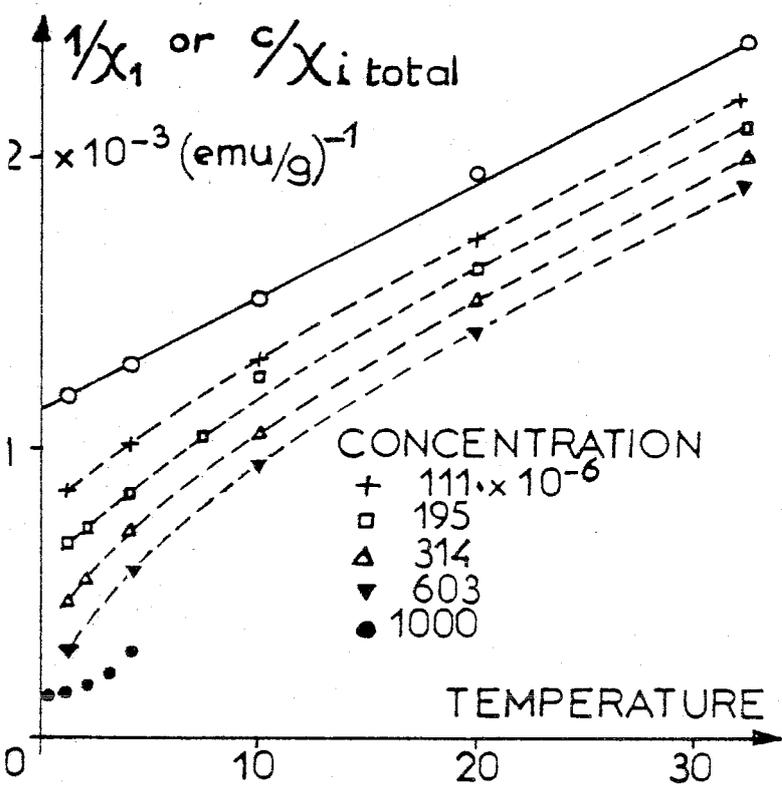
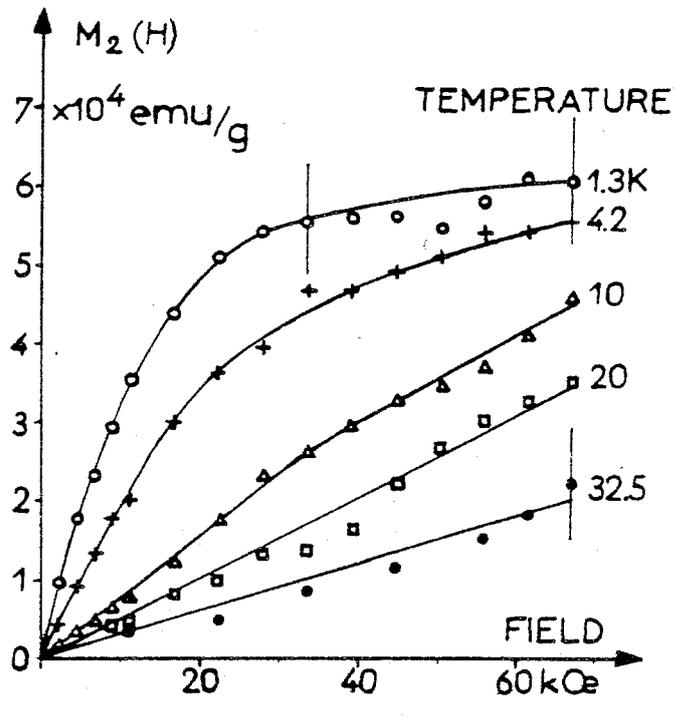
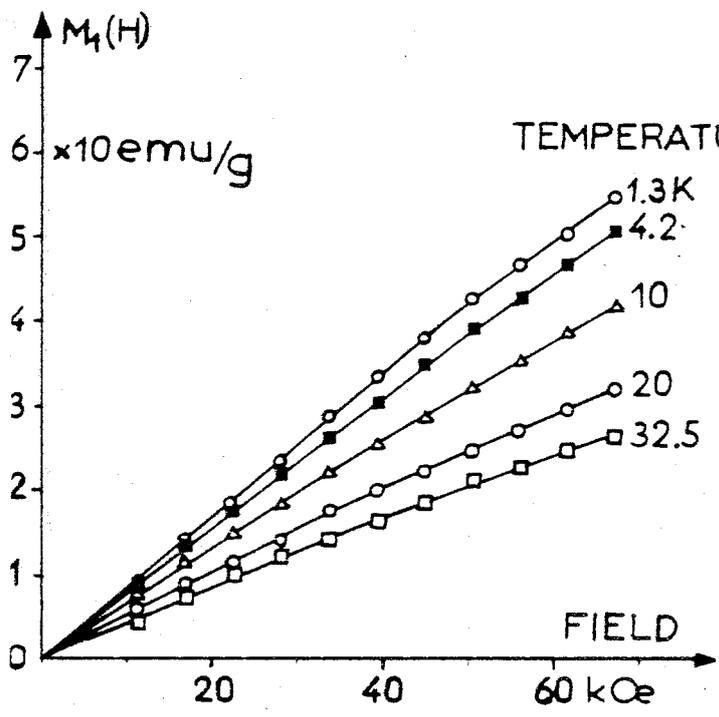


FIGURE 7

paire est plus complexe qu'un simple comportement de Curie-Weiss : en effet, les paires observées ont un comportement plus magnétique que des impuretés isolées. Elles ont probablement des températures de Kondo distribuées entre 0 et 29 K. La loi traduisant leur comportement doit être beaucoup plus complexe qu'une simple loi de Brillouin.

I-4-c -- NOMBRE DE PAIRES ET SUPERPARAMAGNETISME DE CES PAIRES :

$$\underline{M_2(H,T)}$$

Nous pouvons déterminer la concentration n et le spin S' des porteurs de moments magnétiques qui contribuent à l'aimantation $M_2(H,T) \times c^2$. Pour cela nous admettrons que leur susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie égale à : $C_2 \times c^2 = 10,2 \times c^2$ (uem/g). Nous écrivons la constante de Curie et l'aimantation à saturation de ces porteurs de moments :

$$\left(\frac{N}{M_b}\right) n \times 4 S'(S'+1) \frac{\mu_B}{3 k_B} = 10,2 c^2 \text{ (uem/g)}$$

et
$$\left(\frac{N}{M_b}\right) 2 n S' \mu_B = 6,1 \times 10^4 c^2 \text{ (uem/g)}$$

en supposant que l'on puisse utiliser la même valeur de spin S' pour exprimer l'aimantation à saturation et la constante de Curie. (N = nombre d'Avogadro, M_b = masse molaire de l'alliage). On obtient ainsi $n = 130 c^2$ et $S' = 2,7$. On constate que S' est égal au double de la valeur du spin $S = 1,27$ d'une impureté isolée, ce qui justifie l'existence de paires ferromagnétiques à comportement superparamagnétique à hautes températures.

On pourrait aussi déterminer le nombre de paires uniquement à partir de l'aimantation à saturation en supposant qu'un atome de fer a le même moment à saturation dans le cuivre que dans l'or, soit : $2 \mu_B^{(30)}$. Le moment à saturation d'une paire d'atomes de fer serait $4 \mu_B$ et on obtiendrait $n = 173 c^2$. Cette valeur n'est pas tellement différente de la précédente.

Les paires ferromagnétiques ont une concentration égale à $130 c^2$. Si l'alliage est parfaitement désordonné, la concentration de paires constituées d'atomes premiers voisins est égale à $6 c^2$. Il est donc normal d'envisager que les paires sont constituées d'atomes de fer relativement éloignés pour justifier une concentration aussi élevée que $130 c^2$.

I-4-d -- HYPOTHESES SUR LA FORMATION DES PAIRES

- 1^{ère} hypothèse : L'interaction de R.K.K.Y. oscille rapidement avec la distance, ce qui implique qu'il y a grossièrement autant de paires ferromagnétiques que de paires antiferromagnétiques. L'aimantation est surtout sensible aux paires ferromagnétiques ; les moments des atomes magnétiques constituant une paire antiferromagnétique sont fortement corrélés à l'intérieur d'une distance pouvant être inférieure à quelques distances interatomiques, ce qui signifie que leur susceptibilité est très faible car leur moment effectif est nul à basses températures. Dans l'hypothèse de l'existence des paires antiferromagnétiques, la concentration d'atomes inclus dans des paires serait donc : $520 c^2$.

- Une deuxième hypothèse consiste à dire que les paires ferromagnétiques sont en fait constituées par des atomes de fer qui ont migré en position de premiers voisins au cours du refroidissement de l'échantillon⁽²¹⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾. Dans cette hypothèse, il existe des paires ferromagnétiques et des impuretés isolées non magnétiques. Nous ne rejetons pas cette deuxième hypothèse ; Dans la suite, nous chercherons à voir si l'une ou l'autre de ces hypothèses apparaît vérifiée.

I-4-e -- POSSIBILITES D'EXTENSION DU MODELE AUX CONCENTRATIONS PLUS ELEVÉES ($c > 0,03$ % at).

Nous essayons d'étendre le modèle précédent aux concentrations supérieures à $0,034$ % at. Pour cela, et dans l'hypothèse de l'existence de paires antiferromagnétiques, nous dirons qu'une impureté est isolée si elle n'a aucune impureté voisine parmi les 520 sites qui l'entourent. La concentration en impuretés isolées est donc $c(1 - c)^{520}$, ce qui s'écrit aussi dans le cas de faibles concentrations $c e^{-520c}$. La concentration d'impuretés magnétiques

(en paires et groupes de 3, 4...) est donc $c - c(1 - c)^{520}$ ou $c(1 - e^{-520c})$.

L'aimantation s'écrit :

$$M(H,T) = M'_1(H,T) c e^{-520c} + M'_2(H,T) c (1 - e^{-520c})$$

et on obtient des droites dans le diagramme expérimental :

$$\frac{M(H,T)}{c e^{-520c}} = f(e^{520c} - 1)$$

jusqu'à notre concentration la plus élevée $c = 600$ ppm at.

On peut se demander si une telle séparation est encore valable pour des allages plus concentrés ($c > 0,06$ %). En effet, elle suppose que M'_1 et M'_2 (peu différents de M_1 et $520 M_2$) restent indépendants de la concentration et que leurs variations avec le champ et la température sont les mêmes quelque soit la concentration. Si nous nous contentons de faire cette séparation dans les champs élevés (> 60 kOe), la condition est moins stricte pour M'_2 , il suffit que cette aimantation soit saturée au plus dans 60 kOe. Examinons les raisons qui peuvent empêcher d'appliquer ce modèle aux concentrations trop élevées :

1°) M'_2 peut ne plus être saturée dans un champ de 60 kOe à 1,2 K car les interactions de R.K.K.Y. ⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾ entre paires magnétiques prennent une importance croissante lorsque la concentration augmente. Pour avoir un ordre de grandeur de la concentration au-delà de laquelle M'_2 peut ne plus être saturée dans 60 kOe, comparons le système Cu-Fe contenant des paires magnétiques en interaction et le système Cu-Mn. Un échantillon contenant 200 at ppm de Mn est saturé à 1,2 K dans 60 kOe ⁽¹³⁾. Sa température d'ordre est d'environ 0,15 K. Si nous admettons que dans un échantillon de Cu-Fe les impuretés magnétiques (appartenant à des paires) sont saturées à 1,2 K et dans 60 kOe tant que leur concentration $c(1 - e^{-520c})$ est inférieure à 2×10^{-4} (200 ppm), nous obtenons comme valeur limite $c \sim 7 \times 10^{-4}$. De même, en admettant que des échantillons de Cu-Fe et Cu-Mn ayant la même température d'ordre seaturent dans les mêmes conditions, on obtient sensiblement le même résultat $c \sim 8 \times 10^{-4}$. Il semble donc que M'_2 ne sera pas

à l'origine de l'extrapolation en champ nul de $(\frac{\partial M}{\partial H})_{H=60 \text{ kOe}}$. Cela indique que ϵ_p est bien proportionnel à la concentration de paires ferromagnétiques : $\frac{c}{4} (1 - e^{-520c})$, et que la concentration d'impuretés isolées est bien $c e^{-520c}$. Ce résultat correspond bien à la première hypothèse où la formation des paires est due à une interaction de type R.K.K.Y. entre impuretés réparties au hasard dans l'alliage, et où il existe autant de paires ferromagnétiques que de paires antiferromagnétiques..

2°) Dans la première hypothèse, χ_f devrait varier proportionnellement à $c e^{-520c}$ et devrait donc être confondue avec la droite représentée figure 8b. Cette droite est déterminée à partir des valeurs expérimentales de χ_f dans la région des faibles concentrations (voir figure 5). On observe figure 8b que l'écart entre la valeur expérimentale et la droite calculée est de plus en plus grand au fur et à mesure que la concentration croît. Si nous attribuons ce supplément de susceptibilité à une concentration $\frac{c}{2} (1 - e^{-520c})$ d'impuretés appartenant à des paires antiferromagnétiques on peut représenter χ_f par l'expression:

$$\chi_f (\text{uem/g}) = (8,0 \pm 0,5) 10^{-4} c e^{-520c} + (10 \pm 2) 10^{-4} \frac{c}{2} (1 - e^{-520c})$$

Ainsi on voit que la susceptibilité d'impuretés appartenant à des paires antiferromagnétiques (si elles existent) est faible, ce qui implique que ces impuretés sont fortement couplées.

I-4-g -- EXTENSION DANS LE CADRE DE L'HYPOTHESE II

Dans l'hypothèse de paires ferromagnétiques formées par migration jusqu'à une position de premiers voisins de certains atomes de fer, nous admettrons que la fraction d'impuretés isolées est de $c e^{-260c}$. (Les autres impuretés ayant formé des groupes de premiers voisins lors du refroidissement) :

a) On constate (fig. 8c) que $\frac{\epsilon_p}{c}$ n'est pas vraiment proportionnel à $(1 - e^{-260c})$, comme cela devrait être le cas dans le cadre de cette hypothèse, si les paires ferromagnétiques sont saturées dans 60 kOe.

b) La susceptibilité χ_f est essentiellement due aux impuretés isolées. Elle apparaît proportionnelle à $c e^{-260c}$ à toutes les concentrations (fig. 8d) et peut s'écrire :

$$\chi_f = 8,5 \times 10^{-4} \times c e^{-260c} \quad (\text{uem/g})$$

La séparation de l'aimantation en un terme dû aux impuretés isolées et un terme de paires peut être étendue à des alliages contenant jusqu'à 0,14 % de fer. Il semble très difficile de vérifier laquelle des deux hypothèses existantes sur l'origine des paires ferromagnétiques observées dans les mesures d'aimantation est exacte. Si les paires sont formées par un couplage de R.K.K.Y. entre des impuretés parfaitement désordonnées, on remarque que la contribution de paires antiferromagnétiques à la susceptibilité en champ fort est très faible et que le couplage antiferromagnétique est grand.

I-4-h--INDICES EN FAVEUR DE L'EXISTENCE DE PAIRES PRESQUE MAGNETIQUES

Nous avons fait remarquer que l'aimantation $M_2(H)$ due aux paires était saturée dans un champ de 50 - 60 kOe à 1,3 K. A 0,07 K, ce terme devrait se saturer dans un champ beaucoup plus faible que 60 kOe pour les alliages les moins concentrés, bien que les paires soient couplées par une interaction de type R.K.K.Y. Or, nous constatons sur la figure 9 que l'aimantation $M - M_1 \times c e^{-520c}$ n'est saturée que dans 40 à 50 kOe même à une température de 0,07 K. (Fig. 9, le champ de saturation est indiqué par le point de contact de la tangente en pointillés à la courbe d'aimantation à 0,07 K). La pente finale de l'aimantation représente la susceptibilité des paires antiferromagnétiques dans l'hypothèse I où elles existent. Nous avons supposé que M_1 : aimantation des impuretés isolées ne variait pas entre 1,3 K et 0,07 K, car $\chi_1 = \left(\frac{\partial M_1}{\partial H}\right)_{H \rightarrow 0}$ suit une loi de Curie-Weiss : $\chi_1 \approx \frac{C_1}{T+29}$. On remarque sur la courbe d'aimantation à 0,07 K qu'une fraction de l'aimantation semble se saturer dans un champ de l'ordre de 5 à 10 kOe. Nous verrons plus loin que des effets de saturation par

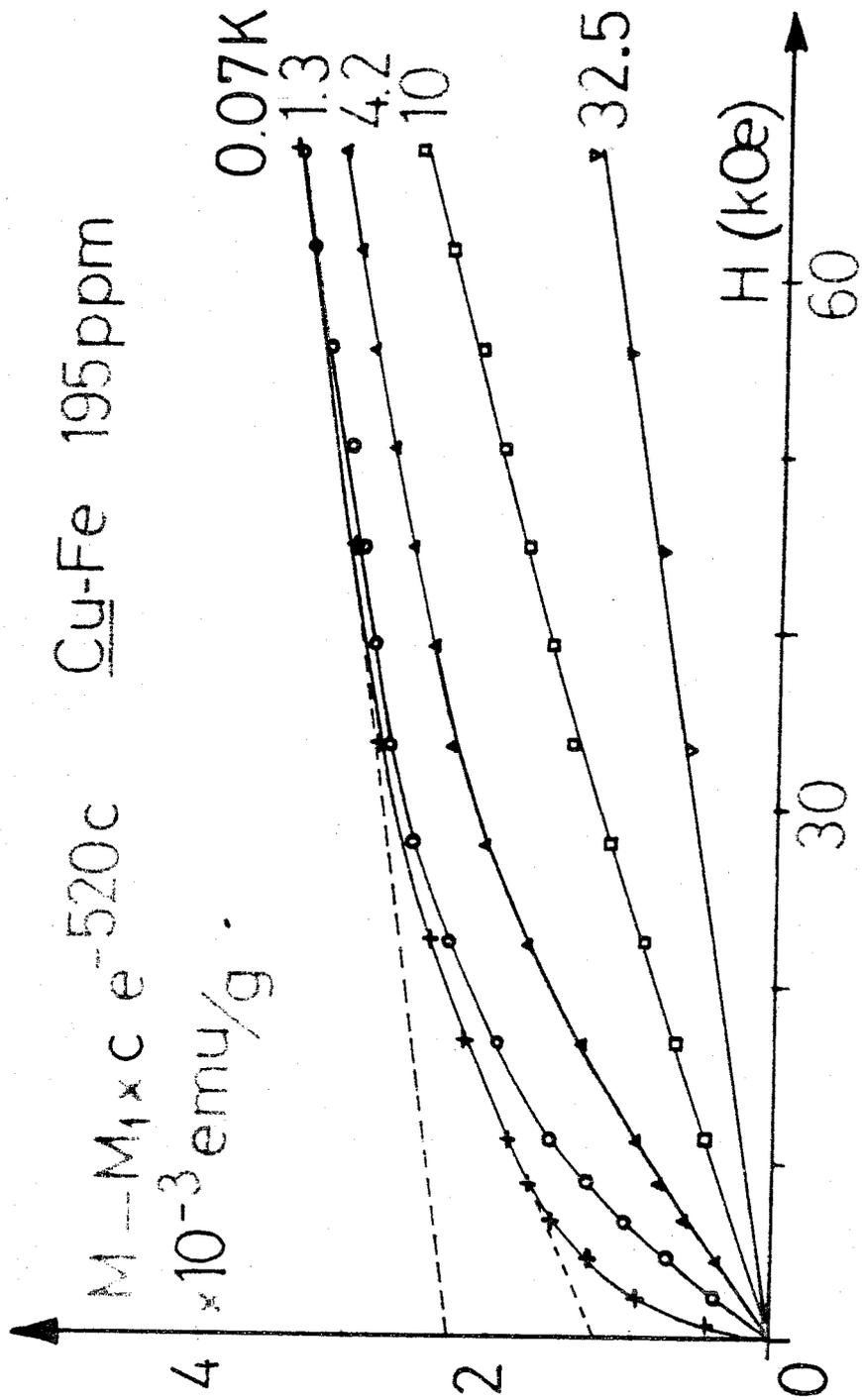


FIGURE 9

des champs de quelques kOe à très basse température ont aussi été observés dans des mesures de résistivité⁽²¹⁾, de susceptibilité⁽¹⁰⁾ et de R.M.N.⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. Il apparaît donc que des paires sont facilement saturées à très basses températures par un champ de quelques kOe, mais pour saturer l'ensemble des paires un champ de 50 kOe est nécessaire quelque soit la concentration (fig. 3). Ceci confirme la présence de paires magnétiques qui sont facilement saturées à basse température et suggère l'existence de paires très proches du magnétisme et dont la température de Kondo serait de quelques degrés puisqu'il faut un champ de 50 kOe pour les saturer.

I - 5 -- PROPRIETES DES IMPURETES ISOLEES

(comparaison de différentes mesures)

I-5-a -- SUSCEPTIBILITE

Comme nous l'avons montré, la susceptibilité des impuretés isolées suit une loi de Curie-Weiss avec $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_B$ dans un intervalle d'une décade de température (de T_0 à T_K). Dans la décade $T_K - 10 T_K$, Hurd⁽¹¹⁾ a représenté la susceptibilité totale de l'alliage par une loi de Curie-Weiss avec $\mu_{\text{eff}} = 3,7 \mu_B$ et $\theta_K = 32$ K, soit un moment effectif sensiblement plus élevé que le nôtre. Les récentes mesures de Ekström and Myers⁽⁴²⁾ couvrent la gamme de 1,7 K à 300 K. Ces auteurs représentent leur susceptibilité dans toute la gamme par l'expression :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_1}{T + \theta_1} + \frac{C_2}{T + \theta_2} ,$$

où χ_0 est dû à un paramagnétisme orbital et où C_1 et $\theta_1 = 25$ K caractérisent le comportement de Curie-Weiss des impuretés isolées. C_2 et θ_2 ($2\text{K} < \theta_2 < 4$ K) sont attribués à des effets de paires. On peut calculer la susceptibilité, ainsi exprimée sous la forme d'une somme de trois termes, pour des températures plus élevées ($T \sim 1100$ K). Les valeurs calculées sont plus élevées que les valeurs expérimentales de Gardner et Flynn⁽⁴³⁾ obtenues à haute température. Ceci peut être dû au fait que le comportement magnétique d'impuretés isolées ne peut pas être représenté par une loi de Curie-Weiss couvrant plusieurs décades de températures.

Ce phénomène semble exister dans tous les systèmes dilués : Manhès⁽⁴⁴⁾ a observé que la somme d'une susceptibilité constante et d'une loi de Curie-Weiss ne pouvait pas représenter la susceptibilité des systèmes Cu-Mn, Ag-Mn, Au-Mn dans une large gamme de températures.

Une loi de Curie-Weiss ne peut représenter la susceptibilité d'impuretés isolées que dans une gamme limitée de température. D'ailleurs, les calculs de la susceptibilité dans un

modèle Kondo prévoient plutôt une expression de la forme

$$\chi = \frac{C}{T} \left(1 - \frac{1}{\ln T/T_K} \right) \quad \text{à } T \gg T_K^{(45)}.$$

La susceptibilité des impuretés isolées tend vers une valeur finie à $T = 0$. Mais les effets de paires que nous avons mis en évidence deviennent très importants à très basse température, pour des alliages très dilués. Certains auteurs voyant la susceptibilité initiale des Cu-Fe augmenter rapidement à très basse température ont cru que la susceptibilité divergeait à $T = 0$.

I-5-b -- EFFET MOSSBAUER

Golibersuch et Heeger⁽⁴⁶⁾ ont comparé les résultats d'effet Mössbauer de Frankel et al⁽⁴⁷⁾ et de Kitchens et al⁽⁴⁸⁾ aux mesures de susceptibilité de Hurd⁽¹¹⁾. Ils ont constaté une bonne superposition de ces résultats à haute température ($T > 20$ K). Le champ hyperfin H_{hf} mesuré sur le fer est proportionnel à l'aimantation moyenne localisée sur les atomes de fer. La constante de proportionnalité entre H_{hf} et cette aimantation a été choisie égale à $-47 \text{ kOe}/\mu_B$, et les variations thermiques de susceptibilité χ et de $\frac{H_{hf}}{H_0}$ où H_0 est le champ appliqué à l'échantillon sont en $\frac{1}{T+32}$ au-dessus de 20 K. Par contre à basse température ($T < 20$ K), la susceptibilité totale χ de l'alliage augmente plus rapidement qu'une loi en $\frac{1}{T+32}$ et devient supérieure à $\left(\frac{H_{hf}}{H_0}\right)$ qui varie toujours en $\frac{1}{T+32}$. Golibersuch et Heeger⁽⁴⁶⁾ ont interprété ce comportement à basse température en faisant intervenir un nuage d'électrons de conduction polarisés, étendu autour de l'impureté de fer, et en disant que la susceptibilité macroscopique χ était la somme d'une susceptibilité locale (proportionnelle à $\left(\frac{H_{hf}}{H_0}\right)$ qui varie en $\frac{1}{T+32}$) et d'une susceptibilité due à ce nuage de polarisation.

Nous avons montré que les déviations à une loi de susceptibilité en $\frac{1}{T+29}$ à basse température étaient dues à des effets d'interaction (des effets de paires). Il semble donc que les expériences par effet Mössbauer⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ ne mesurent que des effets d'impuretés isolées et que la superposition de χ_1 , susceptibilité des impuretés isolées, et de $\left(\frac{H_{hf}}{H_0}\right)$ devrait être valable dans toute la gamme de température. C'est ce que nous constatons fig. 10.

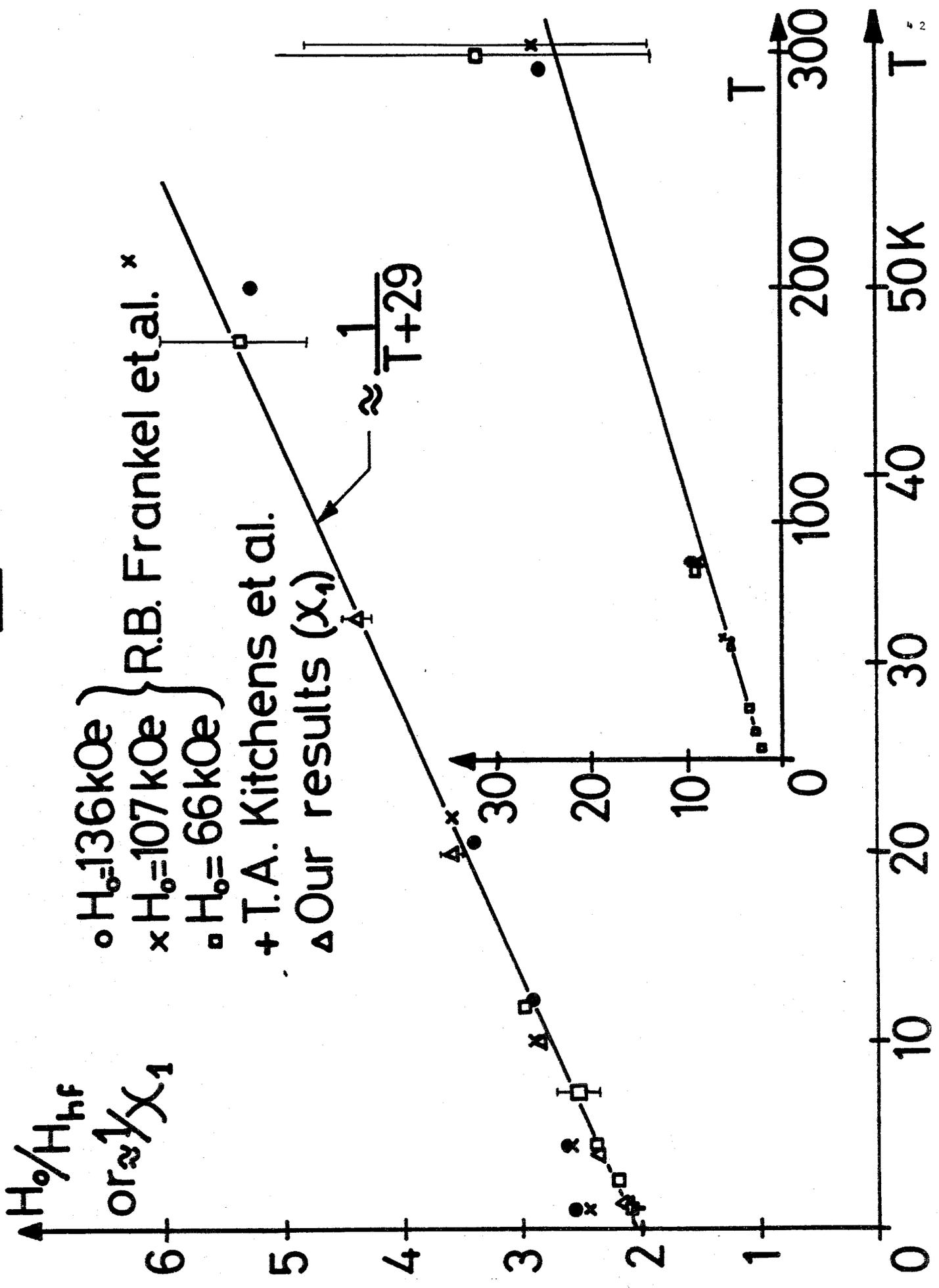


FIGURE 10

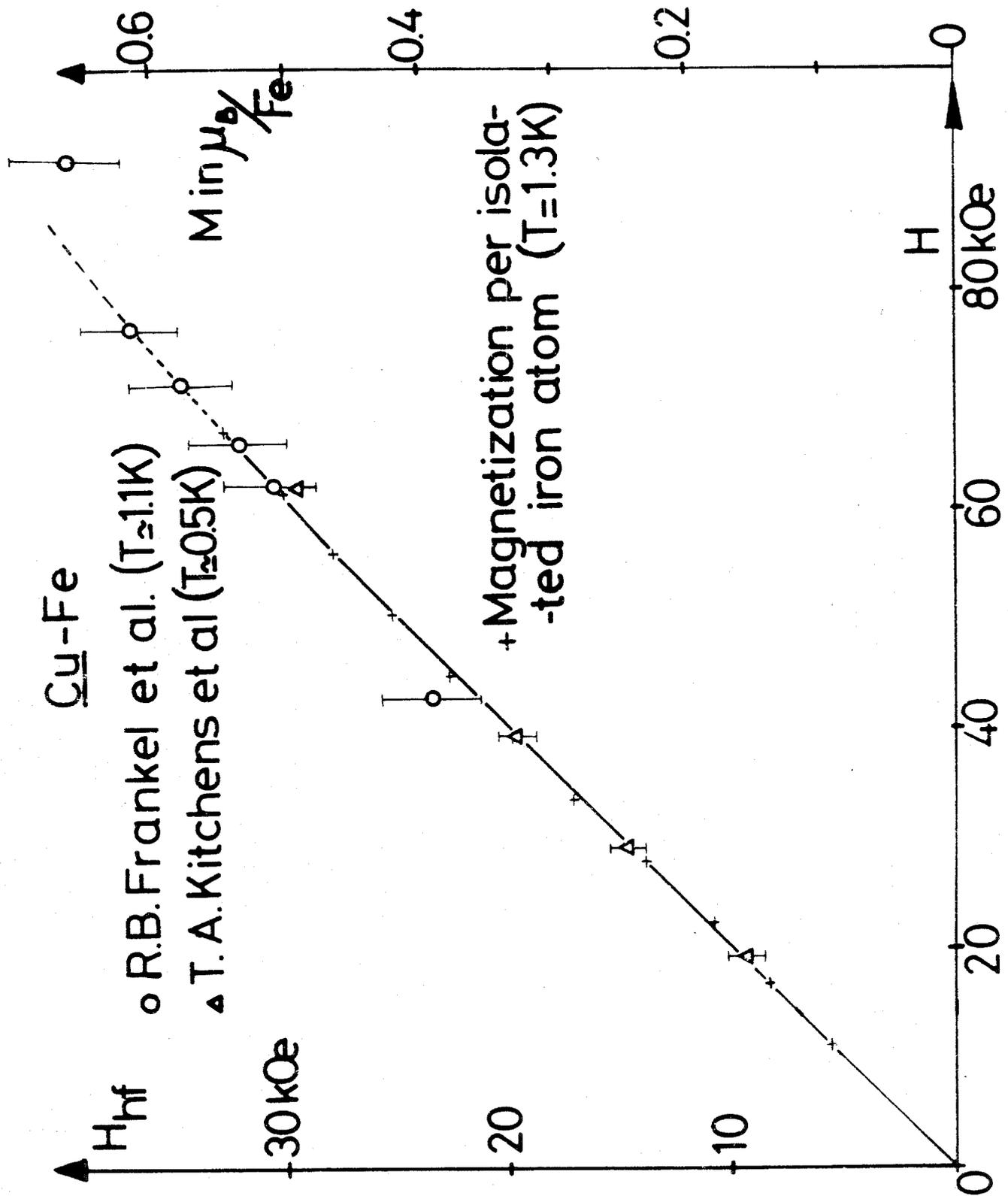


FIGURE 11

où nous avons représenté $\frac{1}{X_1}$ et $(\frac{H_0}{H_{hf}})$ en fonction de la température et en utilisant une constante de proportionnalité de - 60 kOe/ μ_B .

En utilisant la même constante de proportionnalité, nous pouvons superposer (fig. 11) les courbes $M_1(H)$ et $H_{hf}(H)$ à basse température ($T \sim 1,2$ K) jusqu'à $H \sim 60$ kOe. (Hüfner a fait une analyse voisine en utilisant une constante de proportionnalité de 50 kOe/ μ_B)⁽⁴⁹⁾.

Ceci implique qu'il est possible de superposer avec une même constante de proportionnalité le champ hyperfin H_{hf} et l'aimantation des impuretés isolées en fonction du champ ($H < 60$ kOe) et de la température, et que l'existence supposée d'un nuage d'électrons polarisés est en fait la manifestation d'effets de paires.

I-5-c -- CHALEUR SPECIFIQUE

La chaleur spécifique mesurée par Frank et al⁽⁵⁰⁾ sur des alliages contenant 0,05 ; 0,1 ; 0,2 at % de fer dans une gamme de températures comprises entre 0,4 K et 30 K, présente un maximum à une température presque indépendante de la concentration : $T_{max} \sim 6 - 7$ K. Ce maximum est maintenant attribué à l'effet Kondo.

Daybell, Pratt et Steyert⁽⁵¹⁾ ont cru observer une loi en $T^{1/2}$ pour la chaleur spécifique d'échantillons contenant 380 ppm, mesurée jusqu'à 40 mK. Mais cette variation doit être attribuée aux effets d'interactions entre impuretés de fer, observés par Brock et al⁽⁵²⁾ sur des alliages dilués. Des mesures plus récentes et plus précises⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ montrent que la chaleur spécifique d'impuretés isolées (81 et 195 ppm) devient proportionnelle à la température à très basse température.

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{T \rightarrow 0} \approx 0,98 \times T \text{ (J/K mole Fe)}$$

La chaleur spécifique⁽⁵³⁾ présente un maximum vers 9 K et est bien représentée par la loi de Bloomfield-Hamann⁽⁵⁵⁾ au-dessus de $T = 0,12$ K avec une température de Kondo associée $T_K = 28$ K.

L'entropie associée à la disparition du moment magnétique : $\Delta S = 1.01 R \ln 4$ correspond bien à la valeur attendue⁽⁵⁵⁾ : $\Delta S = R \ln(2S + 1)$ avec $S = 3/2$.

Tripllett and Phillips⁽⁵⁴⁾ déduisent de l'effet du champ magnétique sur la chaleur spécifique à basse température (diminution de $\frac{\Delta C}{C}$ lorsque H augmente) une variation thermique de l'aimantation des impuretés isolées, dans le sens suggéré par la 3^{ème} loi de la thermodynamique qui requiert $(\frac{\partial X}{\partial T})_{T \rightarrow 0} = 0$. A partir de la relation thermodynamique $\frac{\partial(C/T)}{\partial H} = H \frac{\partial^2 X}{\partial T^2}$ valable en champs faibles (où $\chi = \frac{M}{H}$), ils déduisent que la susceptibilité initiale des impuretés isolées devrait varier comme $\chi_1 = \chi_0 [1 - 15(\frac{T}{29})^2]$ à très basses températures ($T < 2$ K).

Les écarts entre cette loi et l'extrapolation à basses températures de la loi de Curie-Weiss que nous avons observée entre 1,3 et 30 K seraient de l'ordre de 2 %, alors que notre précision sur χ_1 n'est que de l'ordre de 7 %. L'observation d'une variation directe en $1 - \alpha T^2$ de la susceptibilité d'impuretés non magnétiques à très basses températures nécessiterait une étude longue et délicate en raison de l'importance des effets de paires à très basses températures.

I - 6 -- PROPRIETES DES PAIRES

Nous cherchons si à travers d'autres expériences l'existence de paires magnétiques (de très faible T_K) et de paires presque magnétiques, qui ne sont saturées que dans un champ de 50 kOe à 1,3 K, peut être confirmée ou non.

I-6-a -- SUSCEPTIBILITE

Les mesures de susceptibilité de Daybell et Steyert⁽¹⁰⁾ ont montré l'existence d'une très forte augmentation de la susceptibilité mesurée en champ faible ($H < 10$ Oe) lorsque la température diminue. La susceptibilité mesurée dans un champ de 2 kOe est fortement atténuée et sa variation thermique moins importante. Nous avons montré que la variation approximative en $T^{-1/2}$ de la susceptibilité mesurée en champ faible, n'est plus un argument en faveur de la divergence de la susceptibilité d'impuretés non magnétiques; il s'agit simplement d'une contribution d'impuretés magnétiques facilement saturées dans un champ de quelques kOe à basse température.

Récemment Hirschkoﬀ et al⁽²³⁾ ont mesuré l'aimantation d'échantillons de concentrations inférieures à 500 ppm dans des champs de quelques Oersteds et à très basse température : $0,01 < T < 0,4$ K. Aux températures les plus hautes et en faible champ, l'aimantation varie apparemment en $c^2 \times H \times T^{-2/3}$. Cette variation en c^2 de l'aimantation indique clairement la présence de paires de fer beaucoup plus magnétiques que les atomes isolés. La susceptibilité des impuretés isolées devient ainsi négligeable devant la susceptibilité due aux paires. Lorsque la température décroît, au-dessous d'une valeur critique T_{pi} , l'aimantation en champ faible (ou la susceptibilité) tend vers une valeur $M_0(H)$ indépendante de la température. Au-dessous de T_{pi} proportionnelle à c^2 définie par l'intersection de $M_0(H)$ et de la loi en $T^{-2/3}$ valable à haute température, il existe donc de l'ordre magnétique et des impuretés magnétiques dont le nombre varie en c^2 , et interagissant par des interactions de type R.K.K.Y.

χ ($T=0.01$ K, $H=10$ e)
Hirschkoﬀ et al.

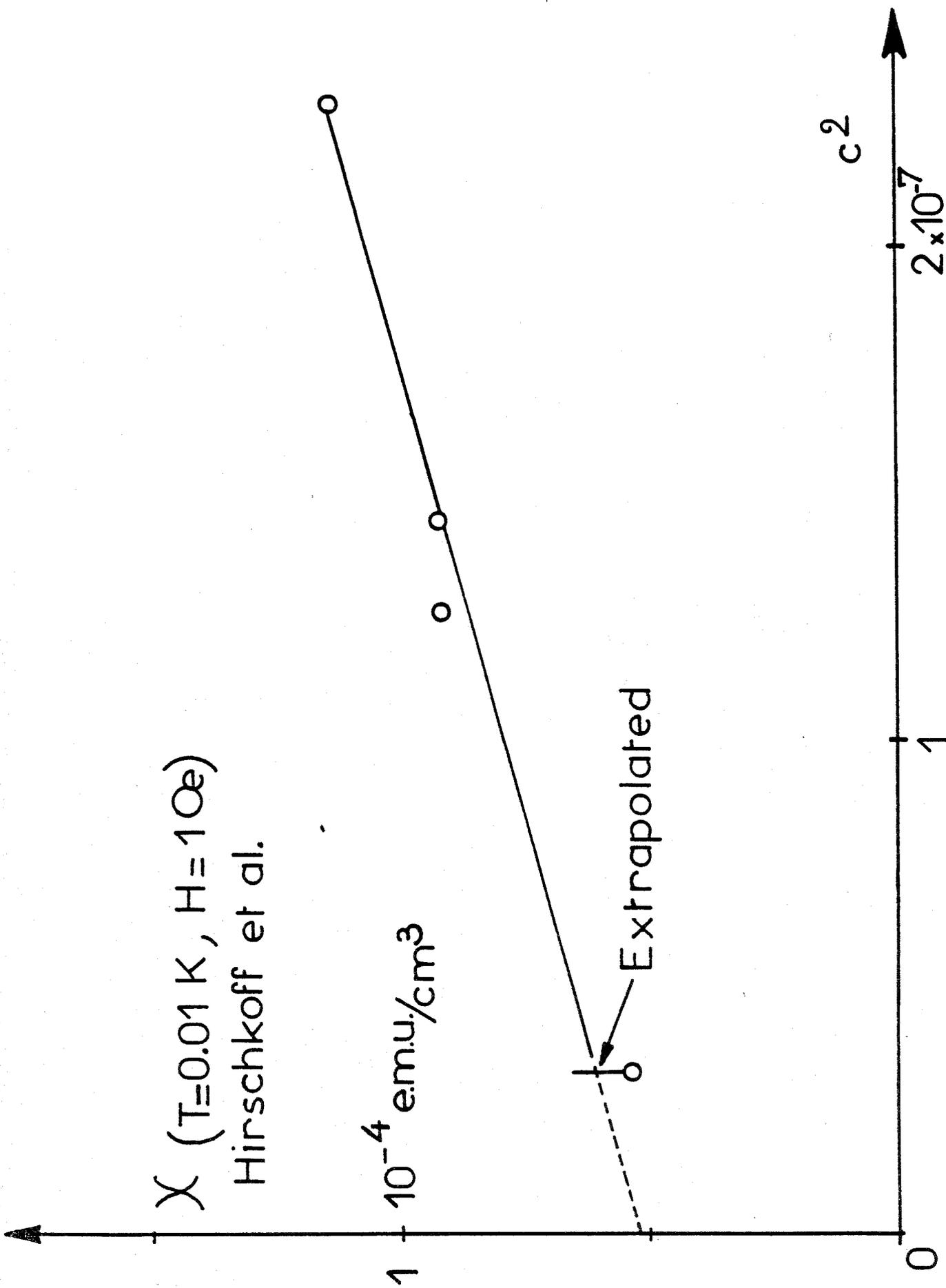


FIGURE 12

Hirschhoff et al⁽²³⁾ ont représenté l'aimantation à 0,01 K (au-dessous de T_{pi}) d'un alliage contenant 112 ppm de Fe par une loi de Brillouin qui leur permet de déduire le spin d'une paire $S = 1$ et une proportion de paires : $120 c^2$ comparable à notre valeur $n = 130 c^2$. Nous devons faire remarquer que dans un système magnétique tel que Cu-Mn, l'aimantation ne peut pas être représentée par une loi de Brillouin en raison de l'importance des interactions de R.K.K.Y. Ainsi, dans le cas de l'échantillon Cu-Fe 112 ppm, on n'a certainement pas un comportement de spin libre, et la contribution à des températures proches de T_{pi} d'impuretés presque magnétiques se saturant dans 50 kOe n'est pas négligeable. Le spin et la concentration de paires ne peuvent donc pas être déduits d'une simple loi de Brillouin.

Nous avons représenté la susceptibilité initiale $\chi = \left(\frac{M}{H}\right)_{H=10e}$ à l'état ordonné des alliages mesurés par Hirschhoff et al⁽²³⁾ sur la fig. 12 en fonction de c^2 . Elle peut s'écrire : $\chi = \chi_0 + \alpha c^2$ avec $\chi_0 = 5,2 \times 10^{-5}$ uem/cm³ = $36,9 \times 10^{-5}$ uem/mole d'alliage et $\alpha = 5,6 \times 10^{-3}$ uem/cm³.

Cette susceptibilité à l'état d'ordre contient un terme prépondérant indépendant de la concentration en impuretés magnétiques χ_0 . Cette valeur χ_0 correspond sensiblement au tiers de la susceptibilité, indépendante de la concentration, du système Cu-Mn à l'état d'ordre (χ_0 Cu-Mn = $1,5 \times 10^{-5}$ uem/g)⁽¹³⁾. Ainsi donc, les mesures de Hirschhoff et al⁽²³⁾ ont confirmé notre analyse de l'aimantation⁽²²⁾. Elles ont montré que dans un système où la plupart des impuretés sont non magnétiques ($T_K \sim 28$ K), il existe aussi des paires magnétiques (termes en c^2) qui s'ordonnent à des températures ($T_{pi} \sim c^2$) de l'ordre de quelques dizaines de millidegrés, très inférieures à la température de Kondo des impuretés isolées.

Nous allons essayer de déterminer à partir des mesures de susceptibilité de Hirschhoff et al⁽²³⁾ quelles sont les paires qui participent à l'ordre observé à très basse température. La susceptibilité au-dessus de T_{pi} suit apparemment une loi : $\chi = A_0 c^2 H/T^{2/3}$; cette loi est certainement la somme de lois de Curie-Weiss correspondant au comportement d'impuretés et de paires

ayant des températures de Kondo comprises entre 29 K et 0 K. Les paires participant à l'ordre magnétique sont celles dont la température de Kondo est inférieure à la température d'ordre T_{pi} . Cela nous suggère d'écrire la susceptibilité mesurée au-dessus de T_{pi} sous la forme :

$$\chi = \chi_c + \frac{C}{T+\epsilon}$$

où $\frac{C}{T+\epsilon}$ représente la susceptibilité de paires magnétiques, où ϵ est la température de Curie-Weiss déterminée à partir du tracé $\frac{1}{\chi}(T)$ dès que $T > T_{pi}$ pour chaque alliage ; χ_c représente la susceptibilité d'impuretés non magnétiques et presque magnétiques. On obtient ainsi pour les alliages les plus dilués le tableau suivant :

Concentration at ppm	$T_{pi}(K)$	$\epsilon(K)$	C uem/g	χ_c uem/g	Concentration de paires ferromagnétiques
102		0,01	$0,46 \times 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	56 c^2
112		0,01	$0,53 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	54 c^2
179	0,011	0,017	$1,48 \times 10^{-7}$	$2,15 \times 10^{-7}$	59 c^2
355	0,044	0,055	$6,95 \times 10^{-7}$	$3,45 \times 10^{-7}$	70 c^2

Nous avons calculé dans ce tableau la concentration de paires ferromagnétiques ($S_{eff} = 2,7 \mu_B$) correspondant à la constante de Curie C. Nous remarquons qu'une concentration de 60 c^2 paires ferromagnétiques seulement ont une température de Kondo au plus égale à ϵ , et peuvent participer à l'ordre. Or, nous avons observé qu'une concentration de 130 c^2 paires étaient saturées dans 50 kOe à 1,3 K. Cela signifie qu'il existe bien des paires (dont la température de Kondo est comprise entre 0,1 K et 29 K pour se fixer les idées) que nous avons appelées presque

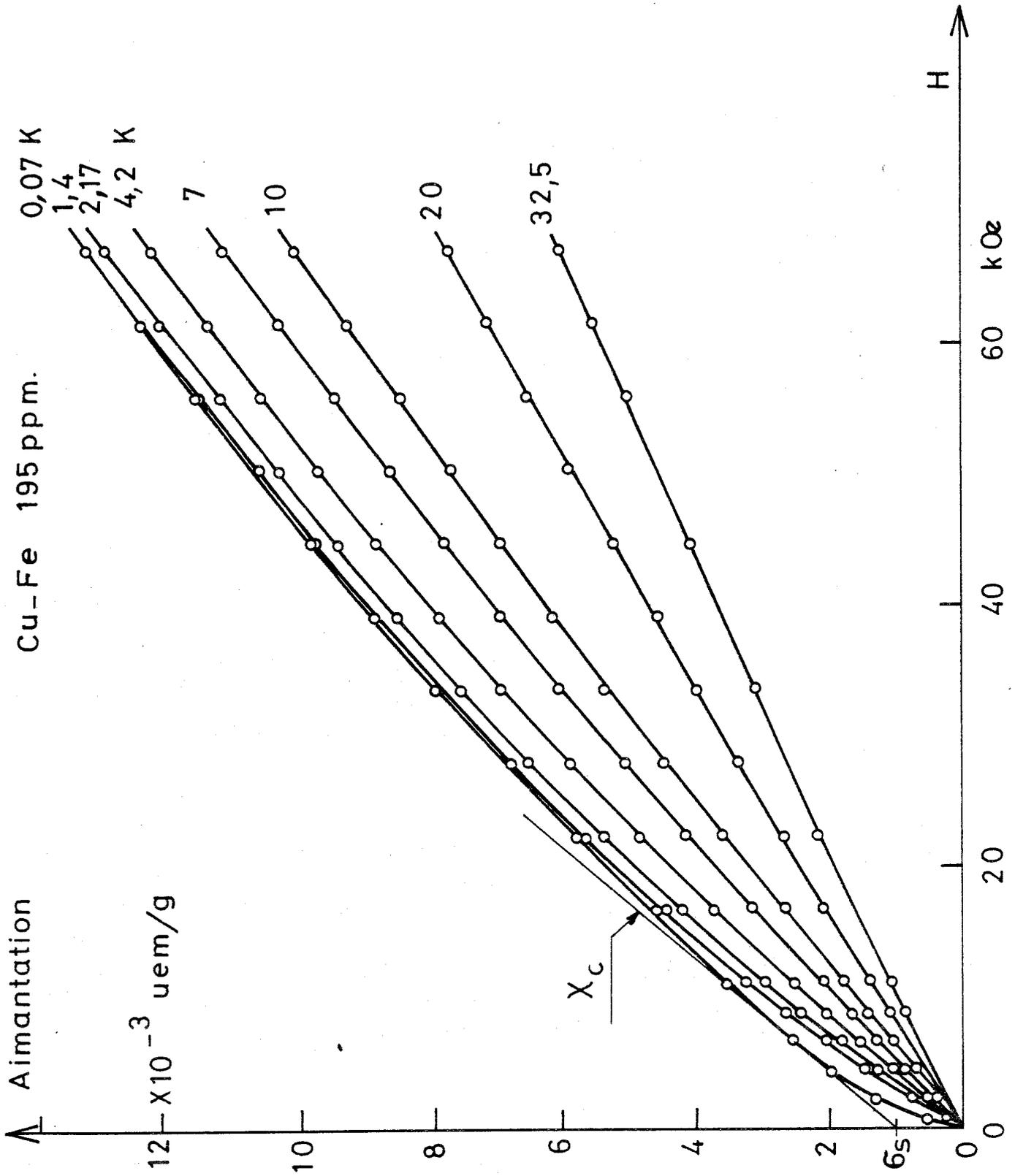


FIGURE 13

magnétiques, qui ne participent pas à l'ordre observé à basse température et qui ne sont saturées que dans des champs élevés. On peut vérifier d'ailleurs que les paires magnétiques (de concentration moyenne 60 c^2) sont saturées dans un champ plus faible : pour cela utilisons la courbe d'aimantation $M(H)$ à $0,07 \text{ K}$ de $\text{Cu-Fe}_{195 \text{ ppm}}$ (fig. 13). Lorsque les paires magnétiques sont saturées, la pente de l'aimantation doit correspondre à la susceptibilité des paires presque magnétiques et des impuretés isolées : χ_c . Si nous portons la tangente de pente χ_c à cette courbe d'aimantation, l'ordonnée à l'origine \mathcal{C}_s obtenue en extrapolant cette pente en champ nul correspond à l'aimantation saturée des paires magnétiques (voir figure 13). Avec $\chi_c = 2,15 \times 10^{-7} \text{ uem/g}$ (correspondant à l'échantillon de 179 ppm de Hirschkoﬀ et al) on obtient une valeur de \mathcal{C}_s correspondant à 54 c^2 paires ferromagnétiques de spin effectif = $2,7 \mu_B$. L'existence de paires magnétiques participant à de l'ordre à très basse température et de paires presque magnétiques en proportions égales dans les alliages très dilués, est donc confirmée par la comparaison des mesures d'aimantation en faible champ et de susceptibilité initiale.

I-6-b -- CHALEUR SPECIFIQUE

Triplett⁽⁵³⁾ a montré que la chaleur spécifique d'alliages concentrés ($c > 0,2 \%$) se représente assez bien dans un diagramme réduit $\frac{\Delta C}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$ par une fonction unique de T/c ce qui est caractéristique d'une interaction décroissante en $1/r^3$ entre impuretés magnétiques (Blandin, Souletie)⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾. Les courbes de chaleur spécifique des alliages plus dilués ($c \approx 100 \text{ ppm}$) où un plus grand nombre d'impuretés sont non magnétiques, ne se superposent pas dans un tel diagramme. Elles présentent un maximum à une température de l'ordre de 10 K , indépendante de la concentration. Cette anomalie est liée à la disparition du moment magnétique sur le fer⁽⁵⁵⁾. Les mesures de chaleur spécifique sous champ montrent que l'anomalie liée aux impuretés en interaction disparaît dans un champ de l'ordre de 40 kOe et qu'il ne reste qu'une anomalie proportionnelle à c liée à la disparition du moment des impuretés isolées. Ce champ de 40 kOe qui sature les effets de paires

- Triplett and Phillips
- △ Frank et al.
- + Hill and Pickett

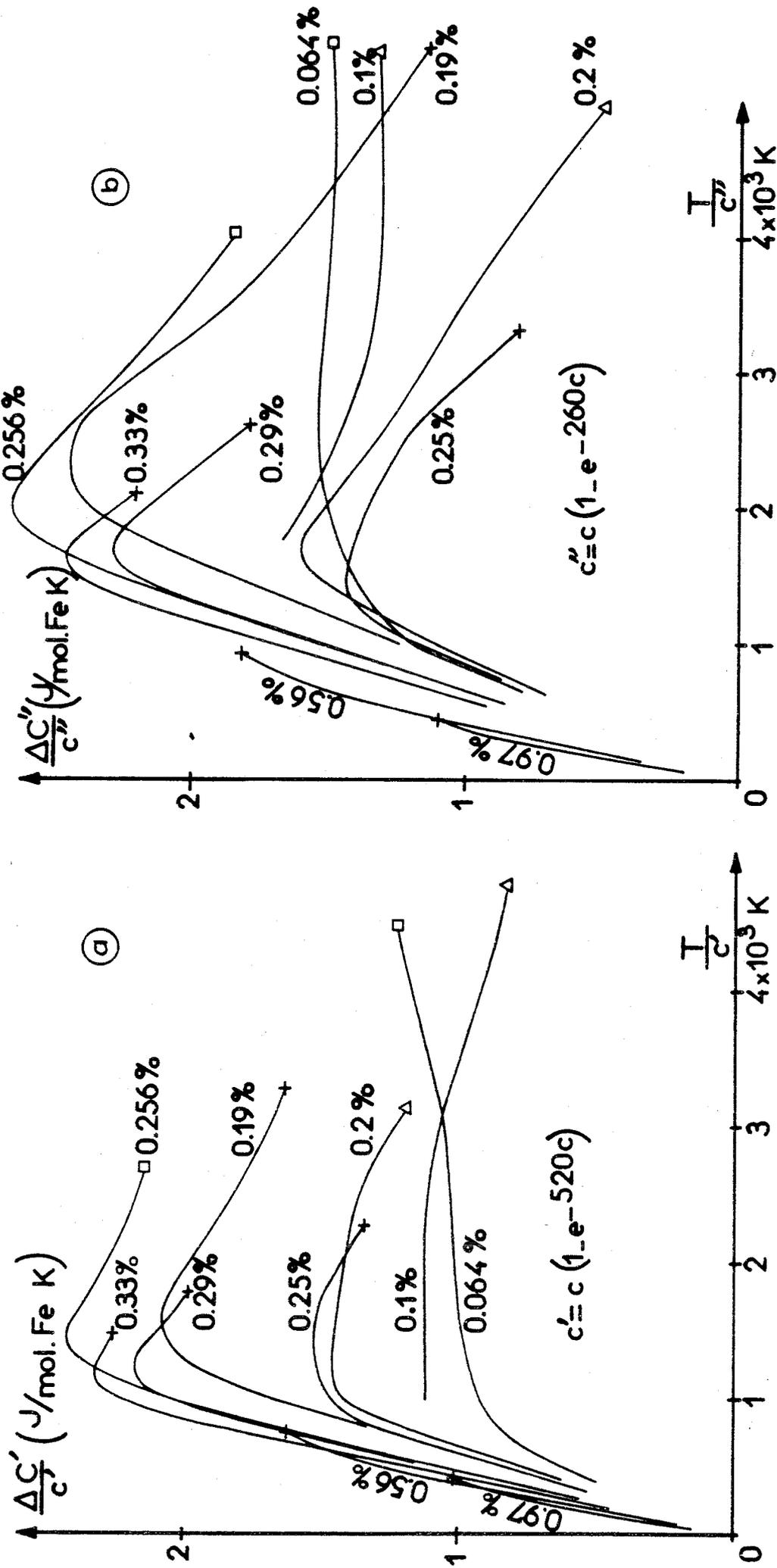


FIGURE 14

en chaleur spécifique correspond exactement au champ magnétique qui sature l'aimantation due aux paires. Nous allons essayer de séparer l'anomalie de chaleur spécifique liée aux effets d'interactions de l'anomalie liée à la disparition du moment des impuretés isolées. Pour cela nous considérons les deux hypothèses faites précédemment sur l'origine des paires :

1°) Première hypothèse : il existe autant de paires ferromagnétiques que de paires antiferromagnétiques. Nous retranchons de la chaleur spécifique totale due au fer : ΔC_t , la chaleur spécifique de $c e^{-520c}$ impuretés isolées ; celle-ci est donnée par le produit $\Delta C_i(T) \times c e^{-520c}$. Le coefficient $\Delta C_i(T)$ est calculé en considérant que la chaleur spécifique totale $\Delta C_t(T)$ de 81 ppm de fer dans Cu-Fe (81 ppm) est une chaleur spécifique d'impuretés isolées; il vaut :

$$\Delta C_i(T) = \frac{\Delta C_t(T)_{81\text{ppm}}}{81 \times 10^{-6}}$$

La quantité $\Delta C'(T) = \Delta C_t(T) - \Delta C_i(T) \times c e^{-520c}$ doit représenter la chaleur spécifique d'une concentration $c' = c(1 - e^{-520c})$ d'impuretés magnétiques. Elle doit se représenter par une courbe unique dans le diagramme réduit : $\frac{\Delta C'(T)}{c'} = f\left(\frac{T}{c'}\right)$. Nous constatons sur la figure 14a que la superposition des courbes obtenues à partir de résultats de nombreux auteurs⁽⁵⁰⁾⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁸⁾ est bonne, si on remarque que c' varie d'un facteur 100. La température d'ordre définie par le maximum de chaleur spécifique est égale à environ 1300 c' .

2°) Deuxième hypothèse : il n'y a que des paires ferromagnétiques. Nous retranchons de la chaleur spécifique ΔC_t la chaleur spécifique : $\Delta C_i \times c e^{-260c}$ des impuretés isolées; on obtient :

$$\Delta C'' = \Delta C_t - \Delta C_i c e^{-260c}$$

La représentation dans un diagramme réduit de $\frac{\Delta C''}{c''} = f\left(\frac{T}{c''}\right)$ (où $c'' = c(1 - e^{-260c})$ est la concentration d'impuretés en paires ferromagnétiques) permet une bonne superposition des courbes correspondant à des échantillons de concentrations comprises entre 0,064 % et 1 % de fer (figure 14b). Cette fois encore il apparaît très difficile de dire laquelle de ces deux hypothèses est la

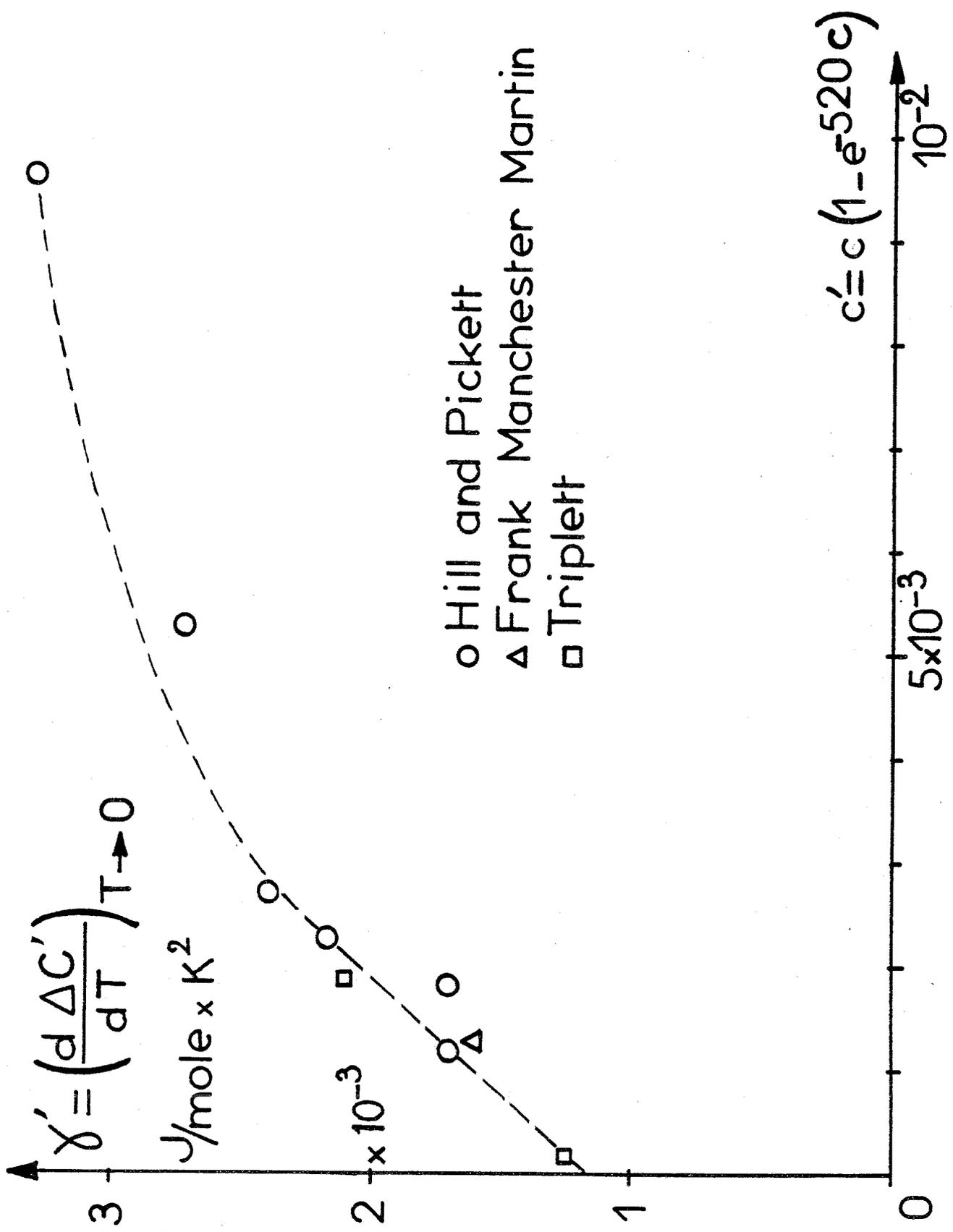


FIGURE 15

meilleure, car les représentations en diagrammes réduits sont aussi bonnes l'une que l'autre.

La chaleur spécifique liée aux effets d'interactions est proportionnelle à la température à très basse température. On constate sur les diagrammes réduits (voir figure 14) que les coefficients de proportionnalité $\gamma' = \left(\frac{\partial \Delta C'}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$ ou $\gamma'' = \left(\frac{\partial \Delta C''}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$ diminuent avec les concentrations c' ou c'' . Nous avons représenté, figure 15, l'évolution de γ' avec la concentration c' . Lorsque c' ou c'' tendent vers zéro, γ' ou γ'' tendent vers la même limite de $1,15 \times \text{mJ/mole Fer} \times \text{K}^2$, qui est environ trois fois plus faible que le coefficient $\gamma = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$ d'un alliage Cu-Mn à l'état ordonné. ($\gamma \approx 3,3 \text{ mJ/mole Mn} \times \text{K}^2$)⁽⁵⁷⁾.

Nous avons montré qu'il était possible de séparer la chaleur spécifique en deux contributions dans une très large gamme de concentrations :

- Une contribution due aux impuretés isolées, proportionnelle à la concentration d'impuretés, et dont la température du maximum est voisine de 10 K.

- Une contribution due aux impuretés magnétiques qui présente toutes les caractéristiques de la chaleur spécifique d'alliages magnétiques ordonnés par une interaction de R.K.K.Y.

3°) Indices de la présence de paires presque magnétiques

Sur la figure 16, nous avons représenté en fonction de la température, les grandeurs $\Delta C'$ et $\Delta C''$ (définies précédemment) correspondant à l'échantillon Cu-Fe 640 at ppm, étudié par Triplett et Phillips⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾. Nous observons l'anomalie à basse température due aux impuretés magnétiques, et il existe un deuxième maximum très arrondi situé à une température de 3 K ou 1,5 K suivant que l'on considère $\Delta C'$ ou $\Delta C''$. Un deuxième maximum semble exister aussi sur les alliages plus concentrés ($c = 0,1 \%$, $0,2 \%$, $0,25 \%$), comme on peut le remarquer sur la figure 14 ; il se situe aussi à une température comprise entre 1,5 K et 3 K. Ce maximum n'est pas lié aux impuretés isolées, puisque nous avons retranché leur

Cu-Fe 640 ppm.

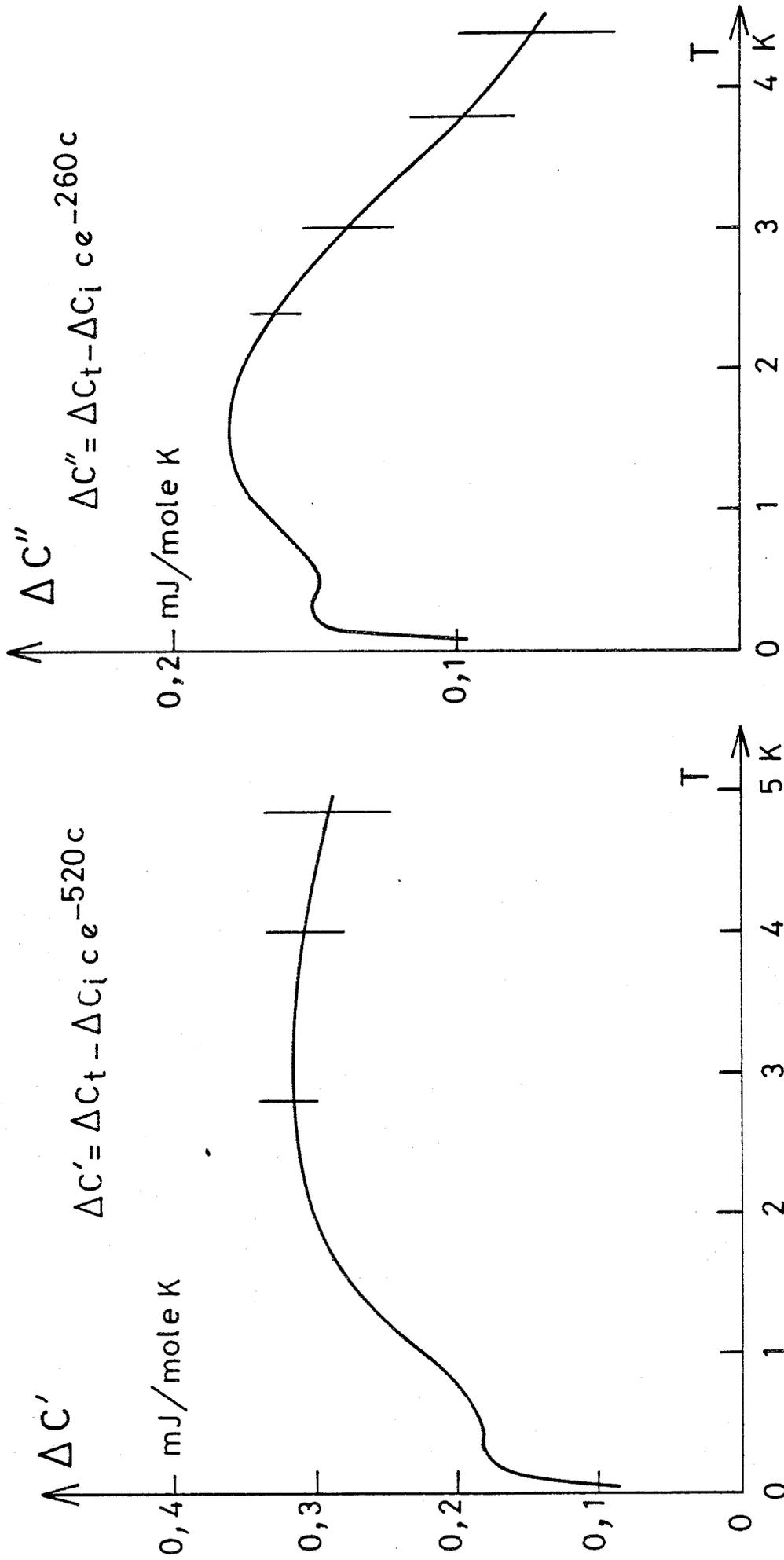


FIGURE 16

contribution, il n'est pas lié à l'ordre magnétique qui se manifeste par une température d'ordre inférieure. Il semble nécessaire de l'attribuer à des impuretés presque magnétiques dont la température de Kondo moyenne est plus faible que celle des impuretés isolées. (Le maximum de chaleur spécifique des impuretés isolées se situe vers 10 K ou au-dessus).

Si nous remarquons que la hauteur du maximum de chaleur spécifique, liée à la disparition du moment sur les impuretés isolées, est la même pour deux impuretés de même spin (c'est le cas pour Cu-Fe et Cu-Cr⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ où $(\frac{\Delta C}{c})_{T \text{ max}} = 2,9 \text{ J/K mole d'impureté}$), nous pouvons déduire la concentration d'impuretés presque magnétiques à partir de la hauteur du maximum dû à ces impuretés presque magnétiques (fig. 16). Dans le cas de Cu-Fe 640 ppm, on obtient des concentrations $1,1 \times 10^{-4}$ et $0,6 \times 10^{-4}$ correspondant respectivement aux valeurs $c' = 1,8 \times 10^{-4}$ et $c'' = 0,98 \times 10^{-4}$. Ces valeurs confirment le fait qu'environ la moitié des impuretés autres que les impuretés isolées, sont des impuretés presque magnétiques dont la température de Kondo moyenne est de 4 à 6 fois plus faible que celle des impuretés isolées.

I-6-c -- RESISTIVITE

Star⁽²¹⁾ a mesuré, au-dessus de 0,05 K, la résistivité d'alliages Cu-Fe de concentrations comprises entre 30 et 500 ppm. Il a écrit la résistivité des alliages les plus dilués et à très basse température sous la forme :

$$\rho(T) = \rho(0) + aT^2 + b \text{ Ln } T$$

Le terme $b \text{ Ln } T$ apparaît au-dessous de 0,1 K; il varie sensiblement comme le carré de la concentration (voir figure 17) et est lié à l'existence de paires magnétiques de température de Kondo inférieure à 0,1 K. La proportion de paires ferromagnétiques calculée par Star⁽²¹⁾, qui a utilisé la formule de Hamann⁽⁵⁹⁾ et notre valeur de spin $S = 2,7 \mu_B$ pour une paire, est de $150 c^2$. Comme il le fait remarquer, cette valeur est certainement une valeur surestimée compte-tenu des limites d'application de la formule de Hamann. L'application d'un champ de 2 kOe suffit à supprimer ce terme en $b \text{ Ln } T$ qui existe au-dessous de 0,1 K⁽²¹⁾, alors qu'il faut un champ de l'ordre de 40 kOe à 0,05 K pour saturer l'aiman-

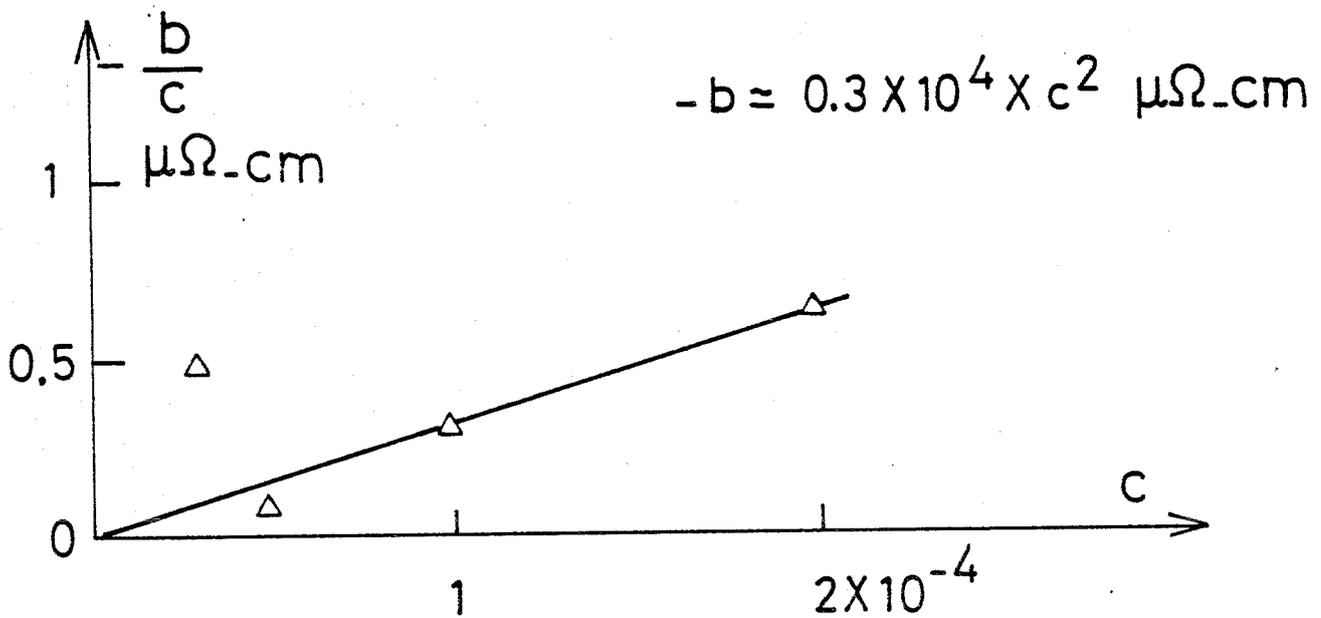
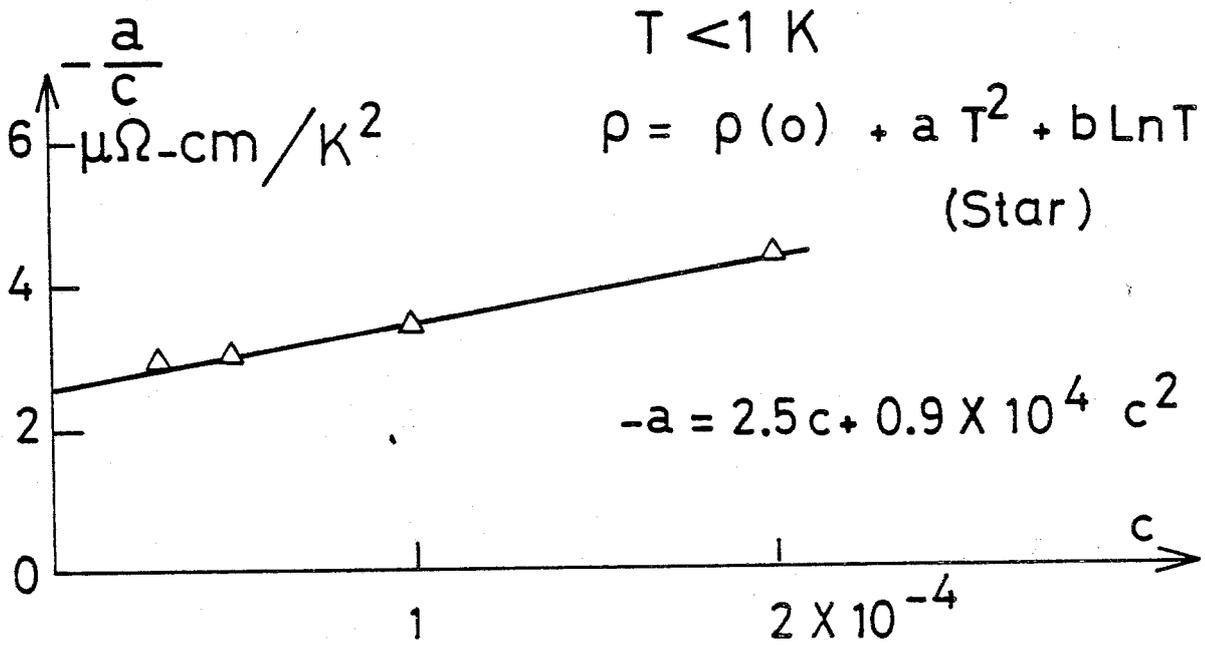


FIGURE 17

tation en c^2 dans les alliages dilués. Il semble donc que le terme en $b \ln T$ ne représente pas la contribution de toutes les paires observées par les mesures d'aimantation, comme le suggère Star, mais seulement la contribution des paires magnétiques (de concentration : $60 c^2$) qui sont saturées dans un champ faible, à très basses températures. L'existence de paires presque magnétiques, saturées dans 40 kOe doit se manifester par une autre contribution en c^2 sur la résistivité. L'examen de la variation du coefficient négatif "a" (voir figure 17) montre que ce coefficient contient un terme proportionnel au carré de la concentration. Nous pouvons écrire :

$$|a| = 2,55 c + 0,9 \times 10^4 \times c^2 \quad (\mu\Omega\text{-cm}/K^2)$$

On sait que les impuretés isolées ont une résistivité qui varie avec le carré de la température, aux températures très inférieures à leur température de Kondo. L'existence d'un terme en c^2 dans le coefficient "a" indique que des paires ont également un comportement en T^2 au-dessous de 1 K et donc une température de Kondo moyenne supérieure à 1 K. Ces paires doivent être les paires presque magnétiques dont l'aimantation se sature dans 40 kOe, nous pouvons essayer d'en déterminer la température de Kondo à partir de l'expression de $|a|$ donnée plus haut. Pour cela, supposons que les contributions d'impuretés isolées et de paires presque magnétiques à la résistivité sont proportionnelles à $(\frac{T}{T_K})^2$ (6). Nous pouvons écrire :

$$|a| T^2 = \alpha c \left(\frac{T}{T_{K1}}\right)^2 + \alpha n c^2 \left(\frac{T}{T_{K2}}\right)^2$$

où α est un coefficient identique pour des impuretés non magnétiques ou presque magnétiques, T_{K1} et T_{K2} sont les températures de Kondo des impuretés non magnétiques et presque magnétiques, nc^2 : concentration d'impuretés presque magnétiques est comprise entre $260 c^2$ et $130 c^2$ suivant que l'on considère que les paires antiferromagnétiques existent ou non et que leur température de Kondo tend vers zéro ou non. (La température de Kondo de paires antiferromagnétiques fortement couplées est nulle d'après Matho et Béal-Monod⁽⁶⁰⁾). En utilisant $T_{K1} = 25$ K (valeur donnée par Star à partir de ses

mesures de résistivité), on obtient :

$$5 \text{ K} < \overline{T_{K_2}} < 7 \text{ K}$$

Cette température de Kondo moyenne de 4 à 6 fois plus faible que celle d'impuretés isolées, est en bon accord avec les valeurs déduites des mesures de susceptibilité⁽²²⁾⁽⁴²⁾ de chaleur spécifique⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾. Notre interprétation est à l'opposé de celle de Star⁽²¹⁾ qui a attribué la variation du terme aT^2 avec la concentration à une diminution de la température de Kondo moyenne des impuretés isolées. Cette interprétation était en contradiction avec une susceptibilité d'impuretés isolées χ_1 indépendante de la concentration.

On peut conclure en disant que : Le terme en aT^2 de la résistivité peut donc être attribué aux impuretés isolées et aux impuretés (ou paires) presque magnétiques. A plus haute température ($T > 1 \text{ K}$) ces impuretés présentent un comportement en $\ln T$ qui doit contenir aussi des contributions proportionnelles à c et à c^2 (les mesures existantes sont trop peu précises pour permettre l'analyse en c et c^2 de ce terme de hautes températures).

- Le terme en $b \ln T$ observé au-dessous de $0,1 \text{ K}$ est dû aux paires magnétiques ; en effet, il est facilement saturé par un champ faible de l'ordre de 2 kOe . Il est probable que ce terme est dû à des paires ferromagnétiques de premiers voisins plus nombreuses que dans une solution solide.

Matho⁽⁶¹⁾ a calculé la température de Kondo de paires d'impuretés liées par une interaction de R.K.K.Y. pour le système Cu-Fe. Il trouve que la température de Kondo $\overline{T_{K_2}}$ des paires formées dans une solution solide désordonnée est de l'ordre de 4 K , mais ce modèle ne prévoit pas de températures de Kondo inférieures à 1 K , pour les paires. Il est probablement nécessaire de tenir compte des effets de modification de la densité d'états pour obtenir des températures de Kondo aussi faibles que celles qui sont observées expérimentalement (Tournier⁽³⁶⁾, Parlebas⁽⁶²⁾).

I-6-d -- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE Cu^{63} dans Cu-Fe

La largeur de la raie de résonance de Cu^{63} a été étudiée par de nombreux auteurs (40)(41)(46). La situation expérimentale reste cependant complexe, car, si l'aimantation des alliages Cu-Fe contient un terme en c^2 , ce terme n'a pas été mis en évidence dans l'augmentation ΔH , due au fer, de la largeur de la raie de Cu^{63} . La corrélation entre aimantation et largeur de raie n'est pas facile, même dans le cas d'alliages magnétiques comme Cu-Mn.

Heeger et al (40) ont observé que la largeur de raie d'un échantillon Cu-Mn 0,025 % à l'état ordonné ($T = 0,04$ K) était indépendante du champ appliqué même en champ faible ($H \sim 2$ kOe) alors que l'aimantation d'un échantillon de même concentration n'est saturée à cette température, que dans un champ d'environ 60 kOe, à cause des interactions entre impuretés. Il ne faut donc pas s'attendre à ce que l'augmentation de largeur de raie soit proportionnelle à l'aimantation, en champ faible. Enfin, d'après les données de la littérature, il apparaît que ΔH (augmentation de la largeur de raie du cuivre due aux impuretés magnétiques) n'est pas proportionnelle à la concentration de manganèse dans le cuivre (36).

Dans Cu-Fe, ΔH présente une partie indépendante du champ appliqué et une partie proportionnelle au champ en champ faible (40)(41). La pente $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial H}\right)_{H=5\text{kOe}}$ en champ faible varie en $\frac{1}{T+14}$ à basse température ($T < 20$ K). Le fait que cette variation soit plus rapide que la loi de variation en $\frac{1}{T+32}$ de la susceptibilité des impuretés isolées ou du champ hyperfin, a été interprété soit par un nuage de polarisation des électrons de conduction autour de chaque impureté (40), soit par une interaction de spin supplémentaire qui apparaîtrait à basse température et en champ faible (41). Nous remarquons que ce comportement (variation en $\frac{1}{T+14}$ de $\frac{d\Delta H}{dH}$) apparaît seulement en champ faible et à basse température, et nous l'attribuons à des effets de paires qui deviennent très importants à basse température et qui sont saturés dans les champs intenses.

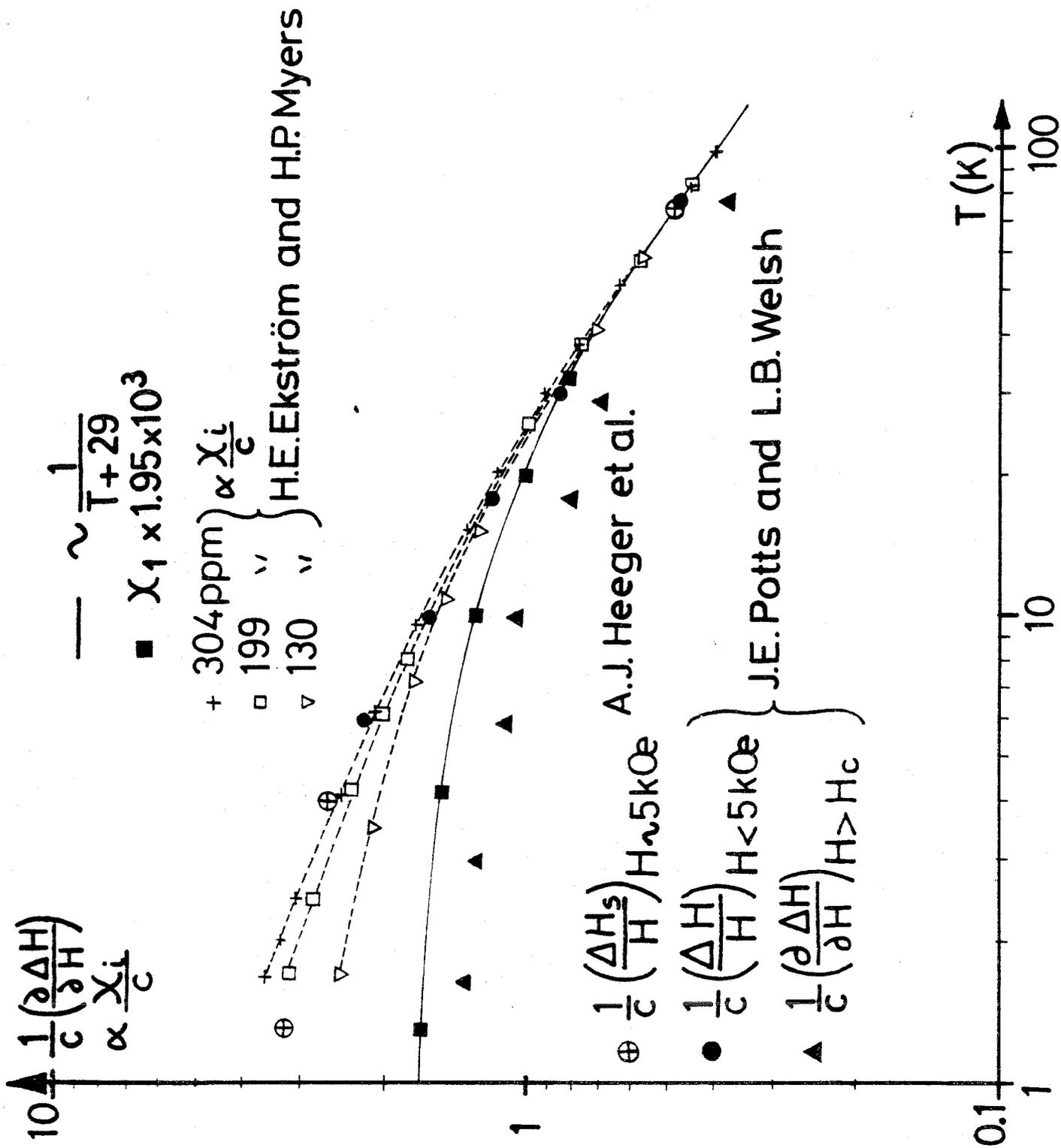


FIGURE 18

Cu-Fe

ΔH in Oe

M (emu/g) $\times 1.9 \times 10^3$

$T \approx 1.3K$

o L.B. Welsh and J.E. Potts

Δ A.J. Heeger et al.

+ Our results

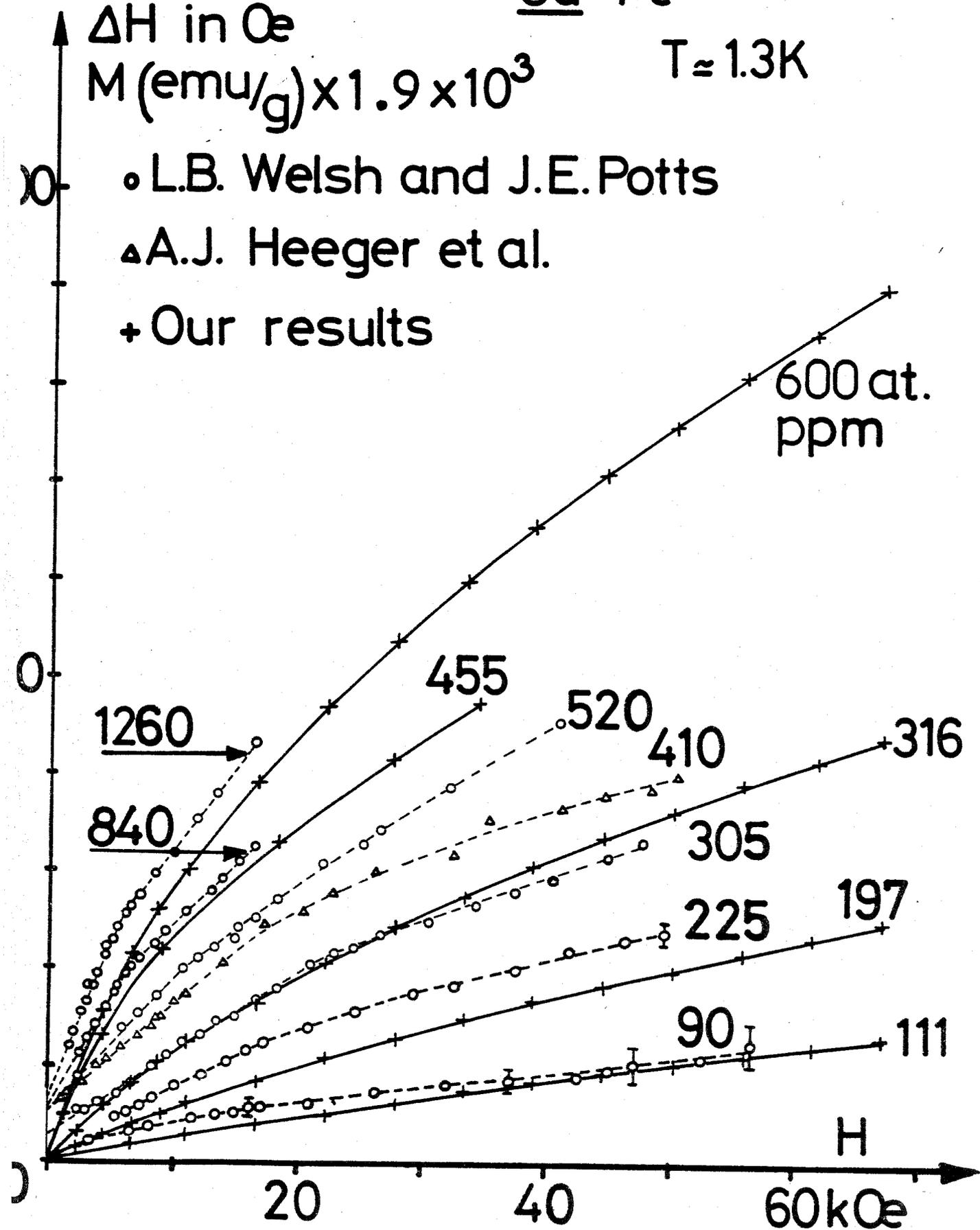


FIGURE 19

D'après les résultats de Potts et Welsh⁽⁴¹⁾, il apparaît que la pente ($\frac{d \Delta H}{dT}$) en champ fort varie en $\frac{1}{T+32}$ dans une large gamme de températures et de concentrations. Ce comportement peut être attribué aux impuretés isolées puisqu'il présente la même variation thermique que la susceptibilité des impuretés isolées χ_1 et le champ hyperfin mesuré par effet Mössbauer. Si nous voulons comparer les effets à une impureté, il convient de se placer à des températures suffisamment élevées où les effets d'interaction deviennent moins sensibles et où $\mu H \ll kT$. C'est ce que nous avons fait figure 18, où nous avons représenté des mesures de susceptibilité initiale par impureté $\frac{\chi_i}{c}$ ⁽⁴²⁾ et des valeurs de la pente $\frac{1}{c}(\frac{\Delta H}{H})$. L'utilisation d'un facteur égal à $1,9 \times 10^3$ permet de superposer les variations thermiques de la susceptibilité initiale et de la pente $\frac{1}{c}(\frac{\Delta H}{H})_H \sim 5 \text{ kOe}$ à haute température. On remarque que ces variations thermiques se superposent à la loi $\chi_1 \sim \frac{1}{T+29}$. Si nous conservons le même facteur ($1,9 \times 10^3$) pour comparer aimantation et augmentation de largeur de raie du cuivre ΔH à basse température, nous obtenons la figure 19. Nous constatons une bonne superposition en champ intense des courbes représentant ΔH et l'aimantation totale, tant que la concentration reste inférieure à 300 ppm. (On n'attend pas de superposition en champ faible en raison du comportement de Cu-Mn, rappelé précédemment). Aux concentrations plus élevées, il apparaît que les mesures de largeur de raie ne donnent pas de résultats proportionnels à l'aimantation. Il ressort donc de la comparaison des mesures d'aimantation et de R.M.N. que l'existence d'un terme en c^2 dans ΔH est probable lorsque $c < 0,03\%$, puisque l'aimantation qui contient un terme en c^2 et la largeur de raie sont proportionnelles au-dessus de 40 kOe. Enfin, il conviendrait de bien connaître le comportement de la largeur de raie du cuivre dans un alliage magnétique comme Cu-Mn, avant d'aborder l'étude d'un système aussi complexe que Cu-Fe, par R.M.N., aux concentrations supérieures à 0,03 %.

I-6-e -- EFFET MOSSBAUER

Window⁽⁶³⁾ a mesuré le spectre Mössbauer de Fe^{57} dans des alliages Cu-Fe de concentrations comprises entre 0,05 % et 1,1 % de Fer, à $T = 1,4 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$. Il analyse le spectre obtenu à 1,4 K à l'aide d'une distribution $P(H_{hf})$ de champs hyperfins qui

présente trois pics principaux : le premier pic correspondant au champ le plus faible serait dû à des atomes de fer n'ayant pas de premier voisin, les pics suivants étant dus à des amas de 2, 3, atomes de fer premiers voisins. Campbell et al⁽⁶⁴⁾ ont obtenu le spectre Mössbauer à 300 K d'alliages contenant de 0,05 % à 2,12 % de fer. Ils analysent le spectre Mössbauer en une raie principale qu'ils attribuent à des atomes de fer sans premier voisin et en doublets de moindre importance qu'ils attribuent à des amas de 2, 3, 4... atomes de fer premiers voisins. La concentration relative d'impuretés sans premier voisin et d'amas de premiers voisins indique, d'après Campbell et al, que les paires de premiers voisins sont plus nombreuses que dans une solution solide parfaite, bien que leurs échantillons aient été travaillés à froid. Nous interprétons les mesures de Window⁽⁶³⁾ en attribuant le premier pic aux impuretés non magnétiques. En effet, ce pic évolue de 68 kOe à 81 kOe lorsque la concentration passe de 0,5 % à 1,1 %. Le champ hyperfin moyen de ces impuretés augmente, car il est dû à des moments magnétiques induits sur les impuretés non magnétiques et presque magnétiques par les polarisations de R.K.K.Y. associées aux paires magnétiques, dont la proportion augmente lorsque la concentration de l'alliage augmente.

Le deuxième pic qui se situe vers 160 kOe peut être attribué aux impuretés magnétiques dont on connaît le comportement en paires. Les pics suivants (à 240 kOe et au-delà) peuvent être attribués aux impuretés magnétiques dans des amas, ce qui est confirmé par l'augmentation de ce pic lorsque l'efficacité de la trempe est moins bonne. La concentration d'impuretés non magnétiques obtenue à partir des aires sous la distribution $P(H_{hf})$ diminue de 0,75 c à 0,5 c lorsque la concentration passe de 0,5 % à 1,1 %. Cette interprétation complète celle de Window et de Campbell : nous précisons notamment l'origine du champ hyperfin des impuretés "isolées" (premier pic) en l'attribuant aux moments induits par les impuretés magnétiques sur les impuretés non magnétiques et presque magnétiques. Le moment induit sur une impureté non magnétique est obtenu à partir de la constante de 60 kOe/ μ_B (déterminée par la comparaison de l'aimantation d'impuretés isolées non magnétiques

au champ hyperfin). Ce moment induit est de $1,3 \mu_B$ pour 81 kOe (Cu-Fe_{1,1 %}). Le moment d'un atome d'une paire déduit du champ hyperfin de 160 kOe correspondant au deuxième pic est de $2,7 \mu_B$. Ces résultats sont en accord avec les mesures d'aimantation. Il n'est pas nécessaire pour justifier ces valeurs de champ hyperfin de considérer comme Window que les paires sont forcément toutes constituées d'atomes premiers voisins, chaque voisin créant sur l'autre un champ hyperfin supplémentaire de 70 kOe. Ce modèle ne semble pas correct, car il suppose que tous les atomes de fer portent le même moment et ont un même champ hyperfin de 80 kOe quand ils sont isolés : Or, notre travail a montré le caractère inhomogène de la répartition des moments magnétiques sur différents sites. D'après les résultats d'effet Mössbauer nous avons vu que la proportion d'impuretés magnétiques passe de 0,25 à 0,5 lorsque la concentration passe de 0,5 à 1,1 % de fer dans le cuivre. Ce comportement est tout à fait en accord avec celui que nous avons observé dans Au-Fe. Le nombre d'impuretés magnétiques déduit des mesures d'aimantation varie de la même manière dans Au-Fe, mais dans une gamme de concentrations plus faibles, dans le rapport des températures de Kondo :

$$\frac{T_K \text{ AuFe}}{T_K \text{ CuFe}} = \frac{0,46}{28} \approx \frac{1}{60} .$$

Ces résultats permettent de douter des conclusions de Star⁽²¹⁾, Window⁽⁶³⁾, Franz et Sellmyer⁽³¹⁾, qui pensent que les paires que nous avons mis en évidence sont constituées uniquement d'atomes premiers voisins. Dans Cu-Fe, la solution solide est sursaturée, et les paires de premiers voisins sont peut être plus nombreuses que dans une solution solide parfaite, mais cela n'empêche pas l'existence de paires magnétiques ou presque magnétiques constituées d'atomes plus éloignés. Les mesures par effet Mössbauer publiées jusqu'à présent ne permettent pas de distinguer l'existence de paires presque magnétiques, qui ne sont surement pas constituées d'atomes premiers voisins, comme nous avons pu le faire à partir de mesures de résistivité, d'aimantation, de chaleur spécifique.

I - 7 -- C O N C L U S I O N

L'analyse de l'aimantation d'échantillons Cu-Fe très dilués permet de distinguer, en dessous de la température de Kondo, plusieurs types d'impuretés :

- Des impuretés non magnétiques qui contribuent à l'aimantation par un terme proportionnel à la concentration c .
- Des paires dont la contribution à l'aimantation est en c^2 .

Les impuretés non magnétiques ont une susceptibilité qui varie en $\frac{1}{T + T_K}$ (où $T_K \approx 29$ K est appelée température de Kondo) dans une gamme de températures comprises entre $\frac{T_K}{10}$ et T_K . Une éventuelle variation en $\propto T^2$ à partir de la limite à $T = 0$ K de cette susceptibilité n'a pas pu être mise en évidence en raison de l'importance de la susceptibilité des paires et de la susceptibilité nucléaire du cuivre à très basses températures. Cette variation en $\frac{1}{T + 29}$ est en bon accord avec les mesures de susceptibilité à haute température⁽¹¹⁾⁽⁴²⁾ et avec la variation du champ hyperfin mesuré sur Fe^{57} ⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾. Nous avons ainsi montré que la susceptibilité d'impuretés isolées ne diverge pas à basses températures.

Les impuretés magnétiques et presque magnétiques contribuent à l'aimantation par des termes en c^2 pour les alliages les plus dilués. Elles forment des paires ferromagnétiques ($S_{eff} = 2,7 \mu_B$) dont la concentration est $130 c^2$. Ces paires sont toutes saturées dans un champ de l'ordre de 40 kOe à 1,3 K, mais environ la moitié d'entre elles se saturent dans un champ beaucoup plus faible ($H \approx 5$ kOe) à très basses températures ($T \approx 0,07$ K). Ceci suggère l'existence de paires magnétiques facilement saturables et de très faible T_K , et de paires presque magnétiques dont la température de Kondo moyenne serait de l'ordre de 5 K.

L'existence de paires magnétiques a été confirmée de manière remarquable par les mesures de Hirschhoff et al⁽²³⁾ qui ont mis en évidence un ordre magnétique dans les alliages Cu-Fe très dilués, avec une température d'ordre variant en c^2 . Une température d'ordre 3 000 fois plus faible que $T_K = 29$ K a été observée. L'ordre magnétique entre paires ferromagnétiques est identique à l'ordre observé dans des alliages magnétiques tels que Cu-Mn : il s'agit donc d'un verre magnétique. La susceptibilité de ces alliages varie avec le carré de la concentration au-dessus de la température d'ordre.

Les paires magnétiques peuvent être dénombrées à partir de leur saturation obtenue en champ faible, à partir de la constante de Curie mesurée juste au-dessus de la température d'ordre⁽²³⁾, à partir des mesures de résistivité et de magnétorésistance⁽²¹⁾. L'existence de paires d'impuretés presque magnétiques apparaît dans l'analyse des mesures de susceptibilité⁽²²⁾⁽⁴²⁾, de résistivité⁽²¹⁾, de chaleur spécifique⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾. Ces impuretés presque magnétiques ont des températures de Kondo réparties autour de quelques degrés K. Elles présentent des anomalies Kondo identiques à celles d'impuretés isolées :

- Susceptibilité en $\frac{1}{T + T_{K2}}$ avec $T_{K2} \sim 2 - 5$ K.
 - Contribution à la résistivité en T^2 des alliages très dilués par un terme en c^2 .
 - Maximum de chaleur spécifique à une température (de 1,5 K à 3 K) indépendante de la concentration.
 - Il faut un champ de 40 kOe pour les saturer.
- Les paires magnétiques et presque magnétiques sont sensiblement en proportions égales dans les alliages très dilués.

Deux hypothèses existent quant à l'origine des paires :

- La première suppose que les impuretés magnétiques sont couplées par une interaction de R.K.K.Y. Dans ce cas, il existerait, grossièrement, autant de paires ferromagnétiques que de paires antiferromagnétiques, soit une concentration de $520c^2$ impuretés en paires.

- La deuxième hypothèse⁽³²⁾ suppose une migration d'atomes de fer en position de premiers voisins au cours du refroidissement de la solution solide sursaturée. Il n'y aurait dans cette seconde hypothèse que des paires ferromagnétiques et des impuretés non magnétiques. La comparaison de nos mesures d'aimantation avec celles de Franz et Sellmyer⁽³¹⁾ permet d'étendre à des concentrations plus élevées ($c \sim 0,14 \%$) la séparation entre impuretés isolées à l'intérieur d'une sphère contenant z sites, et impuretés magnétiques et presque magnétiques de concentration $c(1 - e^{-zC})$; z est égal à 520 ou 260 suivant l'hypothèse faite sur l'origine des paires. Cette séparation ne permet pas de conclure quelle hypothèse est la meilleure. S'il existe probablement dans les alliages Cu-Fe des paires formées d'atomes ayant migré en position de premier voisin, il est certain qu'il existe aussi des paires presque magnétiques qui ne peuvent être formées d'atomes premiers voisins. Dans les alliages magnétiques très dilués comme Au-Fe (300 ppm)⁽⁶⁵⁾, Cu-Mn (10 ppm)⁽⁶⁶⁾ qui constituent de bien meilleures solutions solides que Cu-Fe, le magnétisme apparaît par des interactions à longue distance entre impuretés, puisque, au-dessus des concentrations indiquées, le magnétisme est observé. Dans un système comme Pt-Co⁽⁶⁷⁾ où la solution solide est plus facile à obtenir que dans Cu-Fe, on a mis en évidence l'existence de paires créées par des interactions à longue distance, et des températures d'ordre variant en c^2 . On ne voit pas pourquoi cela n'existerait pas dans Cu-Fe et pourquoi l'apparition du magnétisme, dans ce cas particulier, ne serait due qu'à des interactions entre premiers voisins.

Nous pensons que le magnétisme résiduel que nous avons mis en évidence dans les alliages Cu-Fe et qui se manifeste par de l'ordre magnétique apparaissant à une température proportionnelle à c^2 et bien inférieure à T_K , est un phénomène général dans les systèmes très dilués. La paire ferromagnétique constituerait donc le moment géant le plus simple qui puisse être créé par interaction dans une transition non magnétisme-magnétisme.

I - 8 -- R E F E R E N C E S

- (1) A. BLANDIN et J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 20, 160 (1959)
- (2) J. FRIEDEL, Can. J. of Phys. 34, 1190 (1956)
J. Phys. 23, 392 (1962)
- (3) P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- (4) P.W. ANDERSON, Mat. Res. Bull. 5, 549 (1970)
- (5) J. KONDO, Prog. Theoret. Phys. (Kyoto) 32, 37 (1964)
- (6) Y. NAGAOKA, Phys. Rev. 138, A 1112 (1965)
- (7) J.R. SCHRIEFFER, J. Appl. Phys., 38, 1143 (1967)
- (8) J. KONDO, Solid State Physics 23, 184 (1959) edited by F. SEITZ,
D. TURNBULL, H. EHRENREICH, Academic Press, New-York and London.
- (9) K. FISHER, Phys. Stat. Solidi 46 b, 11 (1971)
- (10) M.D. DAYBELL et W.A. STEYERT, Phys. Rev. Letters 18, 398 (1967)
Rev. Mod. Phys. 40, 380 (1968)
- (11) C.M. HURD, J. Phys. Chem. Solids 28, 1345 (1967).
- (12) A.J. HEEGER, Solid State Physics 23, 284 (1969) edited by
F. SEITZ, D. TURNBULL, H. EHRENREICH, Academic Press, New York
and London.
- (13) J.A. CAREAGA, B. DREYFUS, R. TOURNIER and L. WEIL, in Procee-
dings of the Tenth International Conference on Low temperature
Physics, Moscow (1966).
- (14) R. TOURNIER, Thèse (Université de Grenoble, 1965) non publiée
- (15) B. DREYFUS, J. SOULETIE, J.L. THOLENCE and R. TOURNIER,
J. Applied Phys. 39, 846 (1968)
- (16) P. LEDERER and D.L. MILLS, Solid State Commun. 5, 131 (1967) ;
Phys. Rev. 165, 837 (1968) ; Phys. Rev. Letters 19, 1036 (1968).
- (17) G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, K. GOBRECHT and R. TOURNIER,
Phys. Rev. Letters 20, 193 (1968)
- (18) N. RIVIER and M. ZUCKERMANN - Phys. Rev. Letters, 21, 904 (1968)
- (19) A.D. CAPLIN, C. RIZZUTO, Phys. Rev. Letters, 21, 746 (1968)
- (20) W.M. STAR and G.T. NIEUWENHUYNS - Phys. Letters 30 A, 22 (1969)
- (21) W.M. STAR - Thesis (University of Leiden, 1971)
W.M. STAR, F.B. BASTERS, G.M. NAP, E. DE VROEDE, C. VAN BAARLE,
Physica 58, 585 (1972).

- (22) J.L. THOLENCE, R.F. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970)
- (23) E.C. HIRSCHKOFF, M.R. SHANABERGER, O.G. SYMKO and J.C. WHEATLEY, Phys. Letters 34 A, 397 (1971),
Journal of Low Temp. Phys. 5, 545 (1971)
- (24) J.C. WHEATLEY, Revue of Scientific Inst. 35, 765 (1964)
- (25) La réalisation de cette partie est due à J. PILON.
- (26) Etalonnage réalisé par D. THOULOZE.
- (27) Etalonnage réalisé par P. HAEN.
- (28) O. BETHOUX, M. FERRARI, B. CORNUT, Rev. Appl. Phys. 5, 865 (1970)
- (29) Les analyses par spectroscopie d'absorption ont été réalisées par J. PALLEAU.
- (30) J.L. THOLENCE and R. TOURNIER, J. Phys. Colloque C1, 32, C1 - 211 (1971)
- (31) J.M. FRANZ and D.J. SELLMYER, in Magnetism and Magnetic Materials, (1971), Eds. C. D. Graham and J.J. Rhyne, (AIP Conference Proceedings No. 5, New York (1972), p. 1150 ; Bull. Am. Phys. Soc. 17, 293 (1972).
- (32) J.M. FRANZ and D.J. SELLMYER (Preprint)
- (33) M.A. RUDERMAN and C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- (34) T. KASUYA, Prog. Theoret. Phys. (Kyoto) 16, 45 (1956)
- (35) K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- (36) R.F. TOURNIER, to appear in the Proceedings of the 13th international Conf. on Low Temp. Phys., Boulder, Colorado, (1972).
- (37) A. NARATH, A.C. GOSSARD, Phys. Rev. 183, 391 (1969)
- (38) H. ALLOUL, P. BERNIER, H. LAUNOIS, J.P. BOUGET, J. Phys. Soc. Japan 30, 101 (1971)
- (39) A. NARATH, Proceedings of the XIIth, International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto 1970, Editor E. Kanda, Academic Press of Japan (1971).
- (40) A.J. HEEGER, L.B. WELSH, M.A. JENSEN, G. GLADSTONE, Phys. Rev. 172, 302 (1968).
- (41) J.E. POTTS and L.B. WELSH, Phys. Letters 34 A, 397 (1971)
Phys. Rev. B, 5, 3421 (1972)
- (42) H.E. EKSTROM and H.P. MYERS, Phys. Kondens, Materie 14, 265 (1972)

- (43) J.A. GARDNER and C.P. FLYNN, Phil. Mag. 15, 1233 (1967)
- (44) B. MANHES, Thèse (Université de Grenoble, 1971) non publiée.
- (45) D.J. SCALAPINO, Phys. Rev. Letters 16, 937 (1966)
- (46) D. GOLIBERSUCH and A.J. HEEGER, Phys. Rev. 182, 584 (1969)
- (47) R.B. FRANKEL, N.A. BLUM, B.B. SCHWARTZ, D.J. KIM, Phys. Rev. Letters, 18, 1050 (1967)
- (48) T.A. KITCHENS, W.A. STEYERT, R.D. TAYLOR, Phys. Rev. 138, A 467, (1965)
- (49) S. HÜFNER, Z. Physik 247, 46 (1971)
- (50) J.P. FRANCK, F.D. MANCHESTER and D.L. MARTIN, Proc. Roy. Soc. (London) A263, 499 (1961)
- (51) M.D. DAYBELL, W.P. PRATT and W.A. STEYERT, Phys. Rev. Letters 21, 353 (1968)
- (52) J.C.F. BROCK, J.C. HO, C.P. SCHWARTZ and N.E. PHILLIPS, in Proceedings of the Eleventh International Conference on Low Temperature Physics, St. Andrews, Scotland, (1968), edited by J.F. ALLEN, D.M. FINLAYSON, and D.M. Mc CALL (St. Andrews University, St. Andrews, Scotland (1969), p. 1229.
- (53) B.B. TRIPLETT, Thesis (Berkeley 1970)
- (54) B.B. TRIPLETT and N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. Letters 27, 1001 (1971)
- (55) P.H. BLOOMFIELD and D.R. HAMANN, Phys. Rev. 164, 856 (1967)
- (56) A. BLANDIN, Thèse, Université de Paris (1961) non publiée
- (57) J. SOULETIE, Thèse, (Université de Grenoble (1968) non publiée
J. SOULETIE, R. TOURNIER, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969)
- (58) R.W. HILL and G.R. PICKETT, p. 300, Proceedings of the 10th Int. Conf. on Low Temp. Physics Moscow (1966)
- (59) D.R. HAMANN, Phys. Rev. 158, 578 (1967)
- (60) K. MATHO and M.T. BEAL-MONOD, Phys. Rev. B 5, 1899 (1972)
- (61) K. MATHO, Communication personnelle
- (62) J.C. PARLEBAS, Thèse (Université de Strasbourg 1972) non publiée
- (63) B. WINDOW, J. Phys. C : Metal Phys. S3, S323 (1970) ; Phil. Mag. (in press)
- (64) S.J. CAMPBELL, P.E. CLARK and P.R. LIDDELL, J. Phys. F : Metal Phys. 2, L 114 (1972)
- (65) J.L. THOLENCE and R. TOURNIER, à publier
- (66) E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO and J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Phys. 5, 155 (1971)
- (67) B. TISSIER and R. TOURNIER, Solid Stat. Comm. 11, 895 (1972)

CHAPITRE II

DISPARITION DU MAGNETISME DANS UN "VERRE MAGNETIQUE" AU VOISINAGE
DE LA CONCENTRATION CRITIQUE : CAS DE Au-Fe

Low-Temperature Susceptibility in Dilute Systems of Magnetic Impurities in Noble Metals

B. DREYFUS, J. SOULETIE, J. L. THOLENCE, AND R. TOURNIER

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., B.P. 319, Grenoble

Together with already published results on the Cu-Mn system, we present new measurements at very low temperatures on Au-Fe and Cu-Fe alloys. The classical model of the molecular field distribution $p(H, T)$ gives a good description of the specific heat and magnetic properties of Cu-Mn alloys down to 200 ppm and Au-Fe alloys down to 1000 ppm. The abrupt fall at very low concentrations of the initial susceptibility of Au-Fe and Cu-Fe alloys is a good evidence in favor of a spin-compensated state as suggested by recent theories.

MAGNETIC AND THERMAL PROPERTIES OF DILUTE ALLOYS WITH LOCALIZED MOMENTS

The usual theories¹ of magnetically ordered systems of dilute localized moments interacting through an oscillating coupling of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida type lead to a molecular field distribution $p(H, T)$ characterized by a width σ proportional to concentration c and a density of sites in zero field $p(0, 0)$ proportional to c^{-1} .

The susceptibility

$$\chi = (dM/dh)_{h=0} = 2p(0, 0)\mu Nc \quad (1)$$

(where μ is the magnetic moment of the impurity, M the magnetization, and h the applied field) and the magnetic specific heat

$$\Delta C_p = dE/dT$$

$$= \frac{1}{2}(\pi^2/3)(Nc/\mu_B)[p(0, 0)][k^2 2S/(2S+1)]T, \quad (2)$$

(using a Brillouin function for a spin S in a molecular field H) are independent of the concentration.¹

Furthermore, one has between these two quantities the relation

$$\Delta C_p/T = (\pi^2/12)[\chi/(2S+1)](k^2/\mu_B^2). \quad (3)$$

For Cu-Mn alloys: $\Delta C_p/T = 3.7 \text{ mJ}/(^{\circ}\text{K})^2$ per mole of alloy.² At low concentrations down to $c=0.0002$ the measurements of Careaga *et al.*³ show that χ tends to a limiting value $\chi_l = 1.0 \times 10^{-3}$ emu per mole of alloy (Fig. 1). Taking^{4,5} $S=2$, the agreement with the relation (3) is excellent.

For Au-Fe alloys: we have measured the specific heat⁶ and the magnetization on the same samples. For $c < 0.01$, $\Delta C_p/T = 3.0 \text{ mJ}/(^{\circ}\text{K})^2 \cdot \text{mole}$.

At low concentrations down to $c=0.001$ the susceptibility tends to a limiting value $\chi_l = 0.65 \times 10^{-3}$ emu/mole. The best fit with relation (3) is obtained for $S = \frac{3}{2}$ in agreement with paramagnetic magnetization measurements.^{5,7}

For Cu-Fe alloys: the magnetization is very sensitive to thermal treatment. The specific heat and the

² J. E. Zimmerman and F. E. Hoare, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 10, (1961).

³ J. A. Careaga, B. Dreyfus, R. Tournier, and L. Weil (to be published).

⁴ R. W. Schmitt and I. S. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 324, (1957).

⁵ O. S. Lutes and J. L. Schmit, *Phys. Rev.* **134**, A676 (1964).

⁶ B. Dreyfus, J. Souletie, R. Tournier, and L. Weil, *Compt. Rend.* **259**, 4266, (1964).

⁷ E. Scheil, H. Specht, and E. Wachtel, *Z. Metallk.* **49**, 590 (1958).

¹ A. Blandin, Thèse Université de Paris, 1961; W. Marshall, *Phys. Rev.* **118**, 1519 (1960); M. W. Klein and R. Brout, *Phys. Rev.* **132**, 2412 (1963); J. Friedel, *J. Phys. Radium* **23**, 692, (1962); A. Blandin and J. Friedel, *J. Phys. Radium* **20**, 160 (1959).

susceptibility are not truly concentration independent. Assuming a spin⁸ $S = \frac{3}{2}$, and taking an approximate value^{9,10} of $\Delta C_p/T = 2.5 \text{ mJ}/(^{\circ}\text{K})^2 \cdot \text{mole}$ the relation (3) gives a susceptibility two times lower than the experimental value for the 0.1% alloy. Very probably quenching is not rapid enough to ensure the formation of a truly disordered solid solution for concentrations even as low as 0.001.

Our results on Au-Fe and Cu-Mn are clearly in good agreement with the classical model of well-defined localized moments.¹ This being established, the abrupt fall of the susceptibility for very low concentrations seems to be linked to a radical change in the behavior of these systems.

Around 0.05°K the susceptibility is practically temperature independent which eliminates an interpretation by usual paramagnetism.

Since the residual resistivity is very low, Klein and Brout's correlation length¹ R_c stays small compared to the electronic mean free path λ ; but a slight effect could be expected¹¹ due to the influence on the interaction of λ .

KONDO EFFECT

It remains to consider the disappearance of the magnetic moment on certain iron impurities. Impurities lying in low molecular fields are the ones which contribute to the initial susceptibility. If a number of them carry no magnetic moment or a reduced moment, the initial susceptibility should be largely affected.

A number of authors¹² have suggested that the "Kondo effect" can lead to a spin compensated state at the absolute zero. This should affect at very low temperatures the spins in a molecular field smaller than kT_k/μ_B , where T_k is the Kondo temperature.

⁸C. M. Hurd, Phys. Rev. Letters 18, 1127, (1967); Cryogenics 6, 264 (1966).

⁹J. P. Franck, F. D. Manchester, and D. L. Martin, Proc. Roy. Soc. (London) A263, 499 (1961).

¹⁰R. W. Hill and G. R. Pickett (to be published).

¹¹O. Bethoux, J. A. Careaga, B. Dreyfus, K. Gobrecht, J. Souletie, R. Tournier, J. J. Veyssié, and L. Weil (to be published).

¹²For the references on the Kondo Effect, see J. R. Schrieffer, J. Appl. Phys. 38, 1143, (1967); M. A. Jensen, A. J. Heeger, L. B. Welsh, and G. Gladstone, Phys. Rev. Letters 23, 997 (1967).

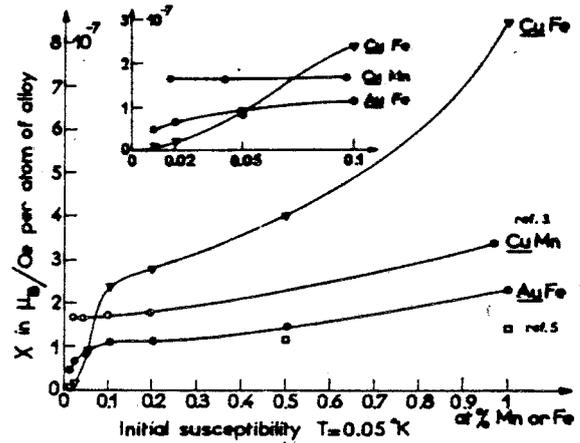


FIG. 1. Initial susceptibility vs the Fe or Mn atomic concentration. Diamagnetism corrections have been calculated from the Hurd's work.⁸

We believe that our results are strongly in favor of a quasi complete compensation of the impurity moment.

Near saturation in 25 kOe for Au-Fe 0.0002 the magnetization is $1.8 \mu_B$ per atom. Each atom of iron in gold should have $3 \mu_B$, thus 40% of the magnetization has vanished.

The magnetization in 25 kOe of Cu-Fe alloys is still smaller: $0.4 \mu_B$ for $c = 0.0005$, $0.35 \mu_B$ for $c = 0.0002$, $0.5 \mu_B$ for $c = 0.0001$. From the extrapolation to zero field of the linear part of the magnetization curve we deduce that more than 85% of the magnetization has vanished.

For these three Cu-Fe alloys, the final slope of the magnetization curve approximately fits the formula $(dM/dh)_{h > 20 \text{ kOe}} \approx \mu_B/kT_k$ with $T_k \sim 8^{\circ}\text{K}$.

In spite of the large resistivity of $8 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\%$ of our alloys, experiments are presently in progress to examine the possibility of an effect due to the preparation procedure on the small residual magnetization.

We would like to thank Professor J. Friedel, Professor L. Weil, Professor A. Blandin for continued interest in these experiments, Dr. Coqblin for several helpful discussions, and Dr. O. Bethoux, for the preparation of the specimens.

II - 1 -- I N T R O D U C T I O N

Nous avons décrit, pour le système Cu-Fe⁽¹⁾, l'apparition progressive du magnétisme dans une région de concentration où la très grande majorité des impuretés sont dans un état non magnétique au zéro absolu. Avec le système Au-Fe, nous nous proposons de mettre en évidence dans un alliage constitué d'impuretés magnétiques couplées par des interactions de type Ruderman-Kittel (R.K.K.Y.) et décrit comme un verre magnétique ⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾, les premiers stades de la disparition du magnétisme au fur et à mesure que la concentration diminue.

L'alliage Au-Fe, tout comme l'alliage Cu-Mn, a une température d'ordre presque proportionnelle à la concentration lorsque $0,1 \% < c < 1 \%$. Aux concentrations plus élevées, la température d'ordre varie moins vite pour plusieurs raisons : l'interaction de Ruderman-Kittel est réduite par la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction par les atomes de fer eux-mêmes ; ce phénomène a aussi été étudié dans Au-Ti-Fe,⁽⁶⁾⁽⁷⁾ car l'introduction d'une impureté non magnétique de titane dans Au-Fe permet de diminuer fortement ce libre parcours moyen. De plus, les modèles de distribution de champ moléculaire qui expliquent la température d'ordre proportionnelle à c , utilisent le développement asymptotique de l'interaction de Ruderman-Kittel ; cette approximation devient incorrecte lorsque la concentration est supérieure à 1 % car de nombreux atomes sont très proches les uns des autres.

En tant que verre magnétique, le système Au-Fe a une chaleur spécifique C_p et une aimantation M qui peuvent se représenter par des lois d'échelle⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ lorsque $0,1 \% < c < 1 \%$. En particulier la susceptibilité et la chaleur spécifique sont indépendantes de la concentration au-dessous de la température d'ordre⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. La température d'ordre déduite de l'effet Mössbauer par l'apparition d'un spectre à six raies ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ correspond à la température

d'apparition de l'aimantation rémanente ⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾ et au maximum de la susceptibilité initiale ⁽¹⁰⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Le maximum de susceptibilité est plus ou moins net, selon la méthode de mesure. La susceptibilité mesurée dans un faible champ alternatif, présente un pic pointu à la température d'ordre ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. L'existence de ce pic a fait penser à une transition brutale qui n'est observée cependant ni en résistivité ⁽²¹⁾ ni en chaleur spécifique ⁽⁶⁾.

L'ensemble de ces propriétés sont connues au moment où les recherches expérimentales, suscitées par les travaux théoriques sur l'effet Kondo ⁽²²⁾ démarrent. L'alliage Au-Fe présente un minimum de résistivité et une variation logarithmique de cette résistivité à basse température en bon accord avec cette théorie. A cette période, on s'attend à ce que tous les systèmes ayant les propriétés magnétiques du type "verre magnétique", présentent un changement d'état magnétique à très basse température ($T < T_K$: température de Kondo) et au-dessous d'une concentration suffisamment faible ⁽²³⁾ pour que le champ moléculaire H_m sur une impureté soit inférieur au champ H_K susceptible de faire réapparaître le moment μ de cette impureté ($H_m < H_K = \frac{kT_K}{\mu}$). Les systèmes Au-Cr, Au-Mn, Au-Fe, Cu-Mn, Ag-Mn sont des solutions solides qui permettent l'observation sur une gamme étendue de concentrations des propriétés de verres magnétiques ⁽²⁾, et la recherche d'un changement de ces propriétés au-dessous d'une certaine concentration. Le système Cu-Mn qui n'a été étudié à cette époque (1967) qu'au-dessus de 0,02 % à 0,05 % ⁽²⁴⁾, ne présente aucun changement de propriétés dans cette gamme de concentrations. Par contre, nous avons montré que le système Au-Fe a une susceptibilité à l'état ordonné qui cesse d'être indépendante de la concentration en-dessous de 0,1 % ⁽¹¹⁾. C'est alors la première observation de la disparition du magnétisme aux très faibles concentrations, sur un système connu comme magnétique. Plus tard, la température de Kondo de Au-Fe a été précisée par des mesures de variation thermique de la susceptibilité ⁽²⁵⁾ et de la résistivité ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. Le changement des propriétés en-dessous de T_K dans cette région de concentrations a aussi été étudié en détail ⁽²⁸⁾.

Nous nous proposons ici de compléter le travail que nous avons déjà publié ⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾ par l'étude des points suivants:

- Influence de la technique de mesure sur la valeur et la variation de la susceptibilité au-dessous de la température d'ordre ;

- Séparation de la susceptibilité réversible et de la susceptibilité irréversible pour mieux préciser les phénomènes d'ordre ;

- Redéfinition de la concentration critique à partir de la température d'ordre ;

- Evaluation de la fraction d'impuretés encore magnétiques dans les alliages très dilués ;

- Analyse des causes de la décroissance de la susceptibilité dans l'état ordonné quand la concentration approche de la concentration critique ;

- Réapparition du moment dans un champ extérieur, bien au-dessous de la température de Kondo T_K .

II - 2 -- PREPARATION DES ECHANTILLONS

(voir tableau 1)

La solubilité du fer dans l'or est bonne (11 % de fer à 300°C) et l'élaboration des alliages Au-Fe ne présente pas de problème particulier. Les constituants ont été fondus soit dans un creuset d'alumine sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène, soit dans un four à induction sous vide⁽²⁹⁾. (Les échantillons de 7 mm de diamètre sont usinés pour avoir 20 mm de long). Nous avons observé que la fusion dans un creuset d'alumine et sous atmosphère d'hydrogène augmente la concentration en fer des alliages très dilués, alors que la fusion sous vide ne produit pas de contamination. La fusion des alliages très dilués a donc été faite sous vide. Les échantillons fondus dans un creuset d'alumine ont été recuits 3 h à 980°C et trempés ; ceux préparés au four à induction ont été coulés directement dans un creuset de cuivre refroidi à l'eau. Ces deux préparations donnent des résultats identiques quant aux propriétés magnétiques de l'alliage.

Un long vieillissement à la température ambiante des échantillons concentrés ($c > 0,5$ %) se traduit par une augmentation de l'aimantation et de l'aimantation rémanente. Les effets de ce vieillissement peuvent être effacés par un nouveau recuit de 3h à 980°C suivi d'une trempe brutale. Mais de façon générale, nous avons conservé tous nos échantillons à la température de l'azote liquide, et nous n'avons pas observé d'effets dus au vieillissement à cette température.

Quelques échantillons (appelés A, B, C, D dans la table 1) ont été analysés par spectroscopie d'absorption, mais une importante quantité de fer a disparu au cours de la séparation du fer. Aussi, la concentration de ces échantillons sur lesquels nous avons mesuré l'aimantation en champ fort ($H \sim 70$ kOe) et la susceptibilité initiale était inconnue. Pour déterminer cette concen-

CONCENTRATION NOMINALE %	CONCENTRATION ANALYSEE at ppm	FUSION			TRAITEMENT THERMIQUE		MESURES EFFECTUEES
		Température	Durée	Atmosphère	Recuit	Trempe	
3 1 0,5		1 150°C	4h	H ₂	3h à 980°C sous H ₂	dans un flux d'hydrogène gazeux	A.T.R. (1,2 K) M A.T.R. (1,2 K) M A.R.I. A.T.R. (1,2 K) M A.R.I.
0,5 0,2 0,1	1 000	four H.F.	5mn	vide		coulée directe depuis l'état liquide dans un moule refroidi à l'eau	A.T.R. (0,05 K) M, X " "
0,05 0,02 A 0,01 B 0,0075 C 0,0050 D 0,0025 0,001	570 208 112 } voir texte 77 58 31 17	1 250°C	4h	vide	3h à 980°C sous vide	dans l'huile	M et X " " " " "
0,035 0,0275 0,01 0,0075 0,0050 0,0025 Or pur	113 82 59 34 11 ± 4 %	four H.F.	5mn	vide		non trempé	X X X X X X M et X

tration, nous avons fait préparer une nouvelle série d'échantillons de concentrations nominales identiques à celles des échantillons A, B, C, D et nous avons mesuré leur susceptibilité initiale. Leurs concentrations ont été déterminées par une méthode d'activation⁽³⁰⁾ et nous en avons déduit les concentrations réelles des échantillons A, B, C, D par comparaison des susceptibilités initiales mesurées sur les deux séries d'alliages.

Nous avons indiqué sur le tableau I les principales propriétés mesurées sur chaque échantillon.

- Aimantation en champ fort : M
- Susceptibilité initiale déduite de l'aimantation en champ faible : χ
- Aimantation thermorémanente : A.T.R.
- Aimantation rémanente isotherme : A.R.I.

II - 3 -- TECHNIQUE DE MESURE

II-3-a -- AIMANTATION EN CHAMP FORT

L'aimantation est mesurée par la méthode classique d'extraction ; L'échantillon est déplacé le long de l'axe d'un champ uniforme entre deux bobines de détection connectées en série opposition, et compensées. Nous rappelons seulement les principales caractéristiques de l'appareil qui est décrit ailleurs⁽³²⁾ :

- Les basses températures ($0,05 \text{ K} < T < 1,3 \text{ K}$) sont obtenues par désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique (alun de fer-ammonium) qui est maintenu en contact thermique avec l'échantillon par une nappe de fils de cuivre demi-cylindriques serrés sur la surface latérale de l'échantillon cylindrique. L'échauffement de l'ensemble sel-échantillon est très lent (il faut dix heures environ pour passer de $0,05 \text{ K}$ à $1,2 \text{ K}$) et les courbes d'aimantation obtenues sont pratiquement des courbes isothermes.

- Les températures supérieures à $1,3 \text{ K}$ sont obtenues soit en mettant l'ensemble sel-échantillon à la température du bain d'hélium au moyen de gaz d'échange ($1,2 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$), soit en chauffant l'ensemble sel-échantillon en très mauvais contact thermique avec le bain d'hélium à $4,2 \text{ K}$.

Les aimantations à mesurer sont généralement très faibles (de l'ordre de 10^{-3} uem/g) ; Nous avons dû réduire toutes les contributions parasites qui se superposent au signal proportionnel à l'aimantation de l'échantillon.

- Nous avons utilisé un porte-échantillon constitué de tubes qui sortent largement de la bobine de mesure et qui ne donnent pas de contribution (effets de bouts) lors du déplacement de la cellule de mesure.

- La méthode de Faraday permet de mesurer la susceptibilité avec précision mais dans des champs relativement élevés. Elle n'est pas applicable à basses températures, car la susceptibilité initiale doit être mesurée dans des champs très faibles.

- La méthode d'inductance mutuelle permet de mesurer la susceptibilité réversible dans des champs très faibles ($\sim 5 \text{ Oe}$). Dans les alliages présentant des phénomènes de trainage magnétique, cette méthode présente l'avantage d'avoir un temps de mesure fixe et d'être sensible surtout aux propriétés à caractère réversible de l'échantillon. Mais il est très difficile de séparer la contribution des courants de Foucault de la contribution purement magnétique.

- La mesure de l'aimantation à l'aide d'une jonction à effet Josephson permet de mesurer la variation thermique de très faibles aimantations à basse température, et dans un champ très faible. Ce champ est malheureusement appliqué à une température élevée (8 K) et si une aimantation thermorémanente est acquise par l'échantillon au cours du refroidissement, on observe l'évolution thermique de la somme de l'aimantation thermorémanente et de l'aimantation réversible. Cette méthode de haute précision est particulièrement adaptée aux alliages très dilués mais paramagnétiques.

- La mesure de l'aimantation en champ faible par la méthode que nous avons utilisée donne beaucoup de renseignements sur le comportement de l'aimantation en fonction du champ, du temps, et de la température. Le temps de mesure est malheureusement variable et la susceptibilité mesurée par cette méthode est intermédiaire entre une susceptibilité à caractère réversible mesurée par une méthode d'inductance mutuelle, et une susceptibilité "totale" obtenue par mesure de l'aimantation après un refroidissement sous champ. Cette méthode nous a permis d'expliquer les différences de comportement de la susceptibilité mesurée en alternatif et de la susceptibilité mesurée par une méthode statique.

- Pour limiter les courants induits lors du déplacement, le refroidissement de l'échantillon est assuré par des fils de cuivre demi-cylindriques de 0,2 mm de rayon.

L'homogénéité du champ magnétique (créé par une bobine de Nb-Ti dont le champ maximum est de 81 kOe, pour les mesures en champ fort) est meilleure que 3×10^{-3} sur 6 cm pour les valeurs de champs supérieures à 5 kOe (L'échantillon de 2 cm de long est déplacé de 4 cm lors d'une mesure).

II-3-b -- SUSCEPTIBILITE INITIALE

La susceptibilité initiale est définie par la limite de la pente de l'aimantation $(\frac{\partial M}{\partial H})_{T, H \rightarrow 0}$, lorsque le champ magnétique tend vers zéro. Pour obtenir une valeur significative de cette susceptibilité, il est nécessaire de travailler en champ très faible pour les raisons suivantes :

- Dans les alliages très dilués, l'aimantation représentée en fonction du champ présente une courbure importante à très basse température, dès que le champ est supérieur à quelques dizaines d'Oersted.

- Dans les alliages plus concentrés, l'aimantation mesurée dans l'état désaimanté n'est réversible que dans des champs faibles.

- La valeur et l'homogénéité du champ magnétique d'une bobine supraconductrice, sont mal connus en champ faible.

Nous avons donc effectué nos mesures en utilisant une bobine de cuivre refroidie par le bain d'azote liquide. Cette bobine fournit un champ compris entre 0 et 3 000 Oe, dont l'homogénéité axiale est meilleure que 2×10^{-3} sur 10 cm.

D'autres méthodes sont utilisées pour mesurer la susceptibilité, nous les avons rejetées pour les raisons suivantes :

II - 4 -- COMPARAISON DES SUSCEPTIBILITES MESUREES PAR DEUX TECHNIQUES DIFFERENTES

II-4-a -- MESURES EN CHAMP FAIBLE ET ALTERNATIF

Cannella et Mydosh⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ ont utilisé un pont de mutuelle inductance très sensible pour faire leurs mesures de susceptibilité. Ils peuvent faire varier aussi bien l'amplitude du champ magnétique alternatif appliqué à l'échantillon que sa fréquence (en moyenne : 155 Hz). Leurs résultats mettent en évidence l'existence d'un maximum très pointu dans la variation thermique de la susceptibilité lorsque le champ est de l'ordre de 5 Oe. Ce maximum est plus arrondi lorsque la mesure est faite dans un champ alternatif plus élevé (jusqu'à 300 Oe). La température T_M qui caractérise ce maximum de susceptibilité est bien définie ; Elle semble varier en $c^{0,65}$ pour les alliages de concentration comprises entre 0,1 % et 1 %⁽²⁰⁾ et en $c^{0,55}$ pour les alliages de concentrations comprises entre 2 % et 12 %⁽¹⁹⁾.

Cannella⁽³³⁾ a mesuré par la même méthode la susceptibilité d'alliages Cu-Mn et Au-Mn. Il observe également un maximum pointu dont l'importance peut être caractérisée par le rapport $\frac{\chi_0}{\chi_M}$ (où χ_0 est l'ordonnée obtenue en extrapolant à $T = 0$ la susceptibilité mesurée au-dessous de T_M , et χ_M est la susceptibilité au maximum). Ce rapport semble diminuer lorsque la concentration augmente :

- Dans Au-Fe, il passe de 0,52 à 0,06 lorsque la concentration varie de 0,1 % à 12 % ;

- Dans Cu-Mn il vaut 0,6 et 0,3 pour Cu-Mn_{1%} et Cu-Mn_{10%} ;

- Dans Au-Mn il vaut 0,3 et 0,12 pour des échantillons contenant respectivement 5 % et 10 % de Mn.

Le pic très pointu observé dans la variation thermique de la susceptibilité, mesurée par cette méthode, semble en contradiction avec le maximum arrondi que présente la susceptibilité

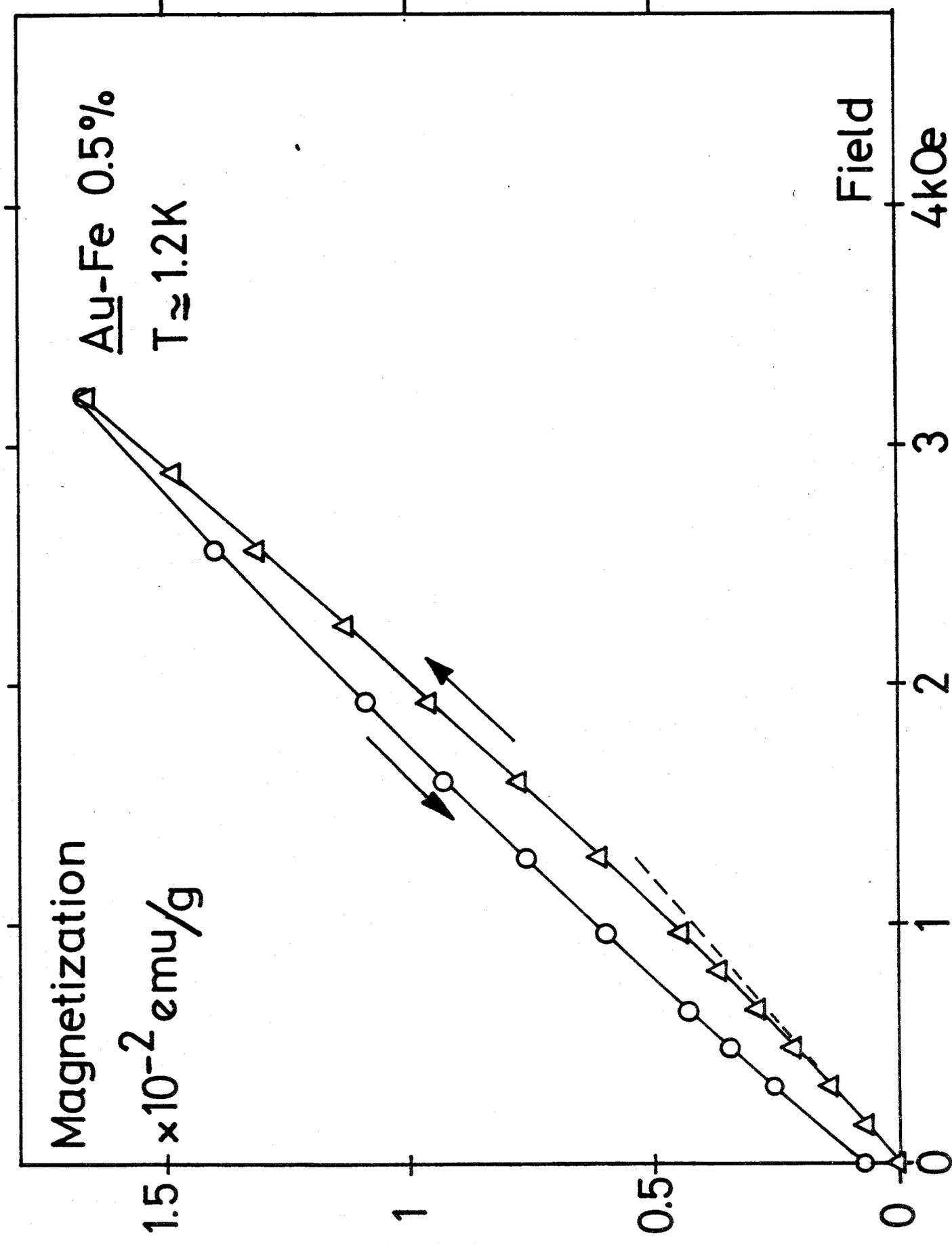


FIGURE I

mesurée à partir de la pente initiale de l'aimantation⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. De plus à $T < T_M$, la susceptibilité mesurée dans un faible champ alternatif est inférieure à la susceptibilité obtenue à partir de la pente en champ faible des courbes d'aimantation tracées en champ décroissant. L'existence d'une aimantation rémanente et de phénomènes de traînage magnétique déjà observés dans ces alliages⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾ doit être à l'origine de ces différences. La susceptibilité mesurée dans un champ alternatif est due aux moments ayant un temps de relaxation plus faible que la période du champ appliqué ; elle a un caractère plus réversible que la susceptibilité obtenue par une méthode statique, dans des temps de mesure longs et inégaux.

II-4-b -- MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE A PARTIR DES COURBES D'AIMANTATION

La susceptibilité différentielle est sensiblement différente suivant qu'elle est prise sur une courbe d'aimantation tracée en champ croissant, ou sur une courbe tracée en champ décroissant, lorsque la température est inférieure à T_M , en raison du traînage magnétique et de l'existence d'une aimantation rémanente. La figure 1 représente un cycle de l'aimantation de Au-Fe_{0,5} % mesuré d'abord dans un champ croissant de 0 à 3200 Oe, puis dans un champ décroissant jusqu'à 0, à une température $T = 1,2K$ inférieure à $T_M = 5,2 K$. On remarque :

- L'aimantation mesurée en champ croissant croît proportionnellement au champ appliqué et elle est réversible tant que ce champ reste inférieur à 200 Oe car aucune aimantation rémanente n'est acquise dans un champ aussi faible.

- Dans un champ plus élevé ($H > 200$ Oe), cette aimantation croît au cours du temps. Cette variation avec le temps peut se traduire (comme dans le cas de la figure 1) par une courbure positive de l'aimantation $M(H)$ mesurée en champs croissants. Enfin, lorsque le champ est ramené à 0, une aimantation rémanente isotherme est acquise par l'échantillon.

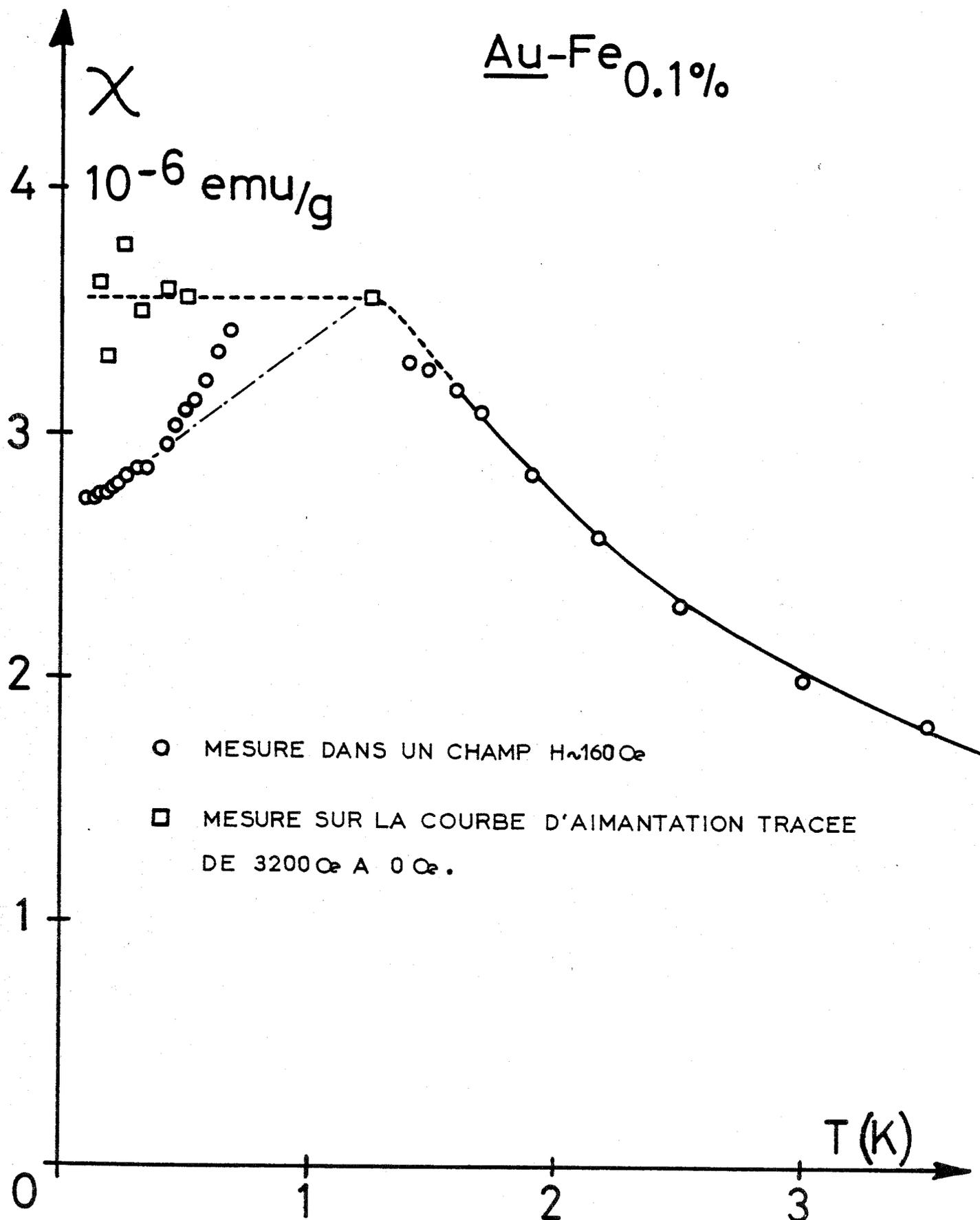


FIGURE 2

- En chaque point de la courbe d'aimantation $M(H)$ tracée en champ décroissant à partir d'une valeur élevée du champ, on observe une diminution de l'aimantation au cours du temps, ce qui accentue la courbure négative de l'aimantation. \blackleftarrow

Dans le cas de $\text{Au-Fe}_{0,5} \%$, on peut conclure que la courbe d'aimantation tracée dans un champ inférieur à 200 Oe est réversible car aucune rémanente n'apparaît lorsque le champ est ramené à zéro. La susceptibilité initiale déterminée par la pente de l'aimantation mesurée dans un champ très faible à partir d'un état désaimanté est donc réversible et elle doit être comparable à la susceptibilité réversible mesurée par une méthode alternative. Cannella et Mydosh⁽²⁰⁾ n'observent pas d'effet sensible de la fréquence (entre 50 et 500 Hz) sur leurs résultats obtenus dans des champs comparables aux nôtres. C'est une preuve que l'aimantation est réversible tant que le champ appliqué n'est pas trop important.

Dans le cas d'alliages plus dilués ($c < 0,5 \%$) la susceptibilité est toujours mesurée sur la courbe d'aimantation tracée jusqu'à 160 Oe pour vérifier la linéarité de l'aimantation $M(H)$ et pour des raisons de sensibilité. Mais il semble que le champ critique au-dessous duquel l'aimantation est réversible diminue avec la concentration. Aussi est-il probable que la susceptibilité des alliages très dilués mesurée dans 160 Oe est supérieure à la susceptibilité réversible qui serait mesurée par une méthode alternative. Cela se voit sur la figure 2 où la susceptibilité de l'échantillon $\text{Au-Fe}_{0,1} \%$, mesurée dans 160 Oe, augmente rapidement au voisinage de T_M lorsque la température augmente. Pour cet échantillon et pour les échantillons de concentrations inférieures, le trainage magnétique peut donc créer un écart entre les mesures faites par une méthode statique dans 160 Oe et les mesures faites dans un faible champ alternatif, au-dessous de la température T_M . Sur la même figure, nous avons reporté la susceptibilité mesurée en champ faible sur une courbe d'aimantation tracée en champ décroissant ; cette susceptibilité est supérieure à la susceptibilité mesurée en champ faible ($H \sim 160$ Oe) sur la courbe de première aimantation, et au lieu d'observer un maximum pointu⁽²⁰⁾ on observe dans ce cas une

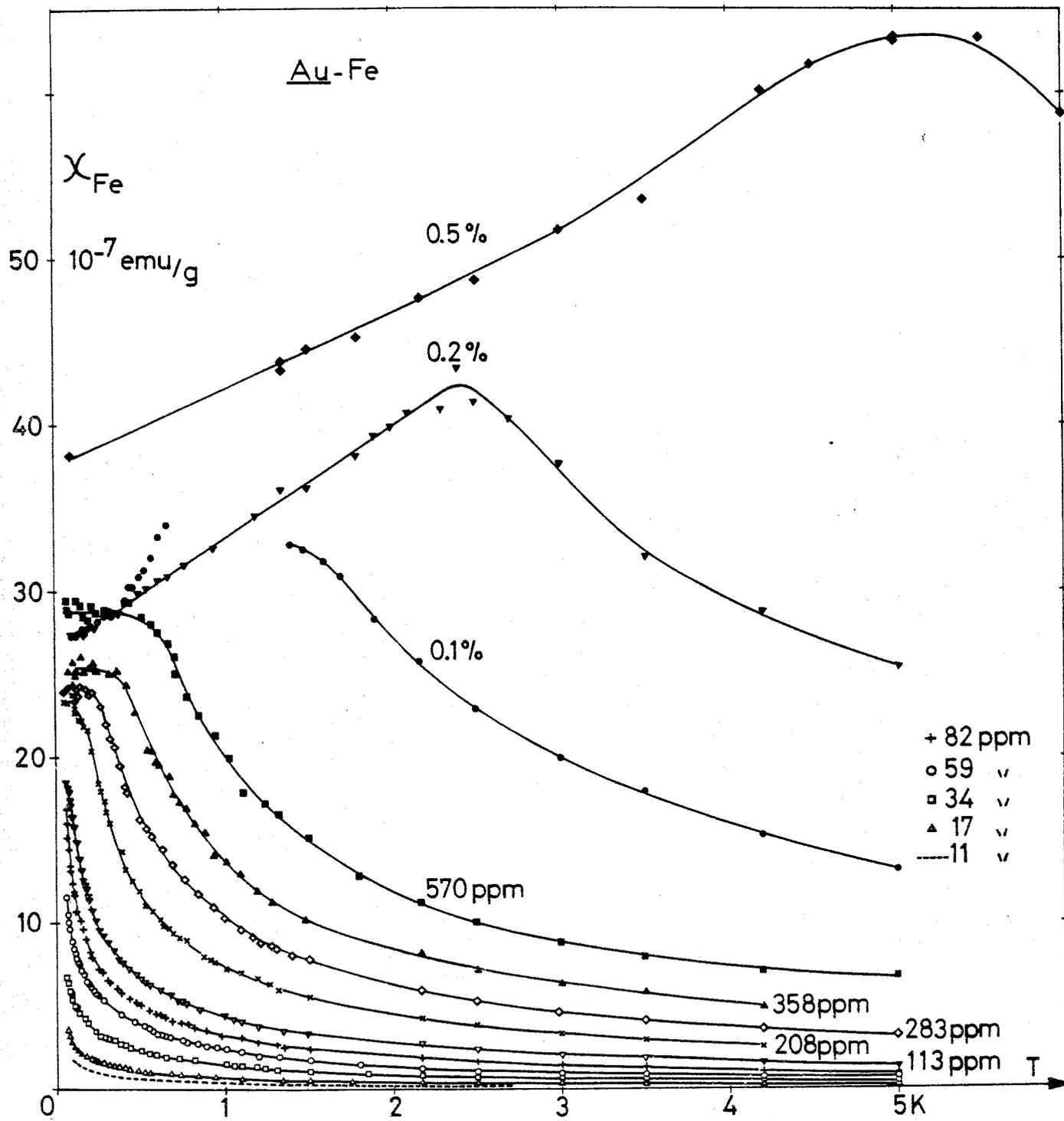


FIGURE 3

susceptibilité constante au-dessous de T_M , et plus généralement un maximum arrondi.

Sur la figure 3, nous avons représenté l'ensemble de nos mesures de susceptibilité obtenue à partir des courbes d'aimantation tracées en champ faible ($H \sim 160$ Oe). Les susceptibilités d'alliages de concentrations 0,2 % et 0,5 % présentent le pic observé par Canella et Mydosh. Les alliages plus dilués présentent soit un maximum arrondi (Au-Fe_{0,1 %}), soit une susceptibilité indépendante de la température à $T < T_M$ ($c < 0,1$ %). Si nous caractérisons la hauteur du maximum de susceptibilité par le rapport déjà défini, nous obtenons des valeurs : 0,6 , 0,65 , 0,8 pour les alliages contenant 0,5 %, 0,2 % et 0,1 % de fer. La hauteur relative du pic de la susceptibilité réversible diminue donc lorsque la concentration diminue. Le fait que la susceptibilité des alliages plus dilués soit indépendante de la température à $T < T_M$ est probablement dû en partie à la diminution relative de la hauteur du pic $\left(\left(\frac{\chi_e}{\chi_M}\right)_{c \rightarrow 0} \rightarrow 1\right)$ et en partie à la méthode de mesure que nous avons utilisée.

Au-Fe 0,2 %

$$T_M < T_1 = 4,2 \text{ K}$$

$$T_2 \sim 0,07 \text{ K}$$

Après refroidissement de T_1 à T_2
sous différents champs : h

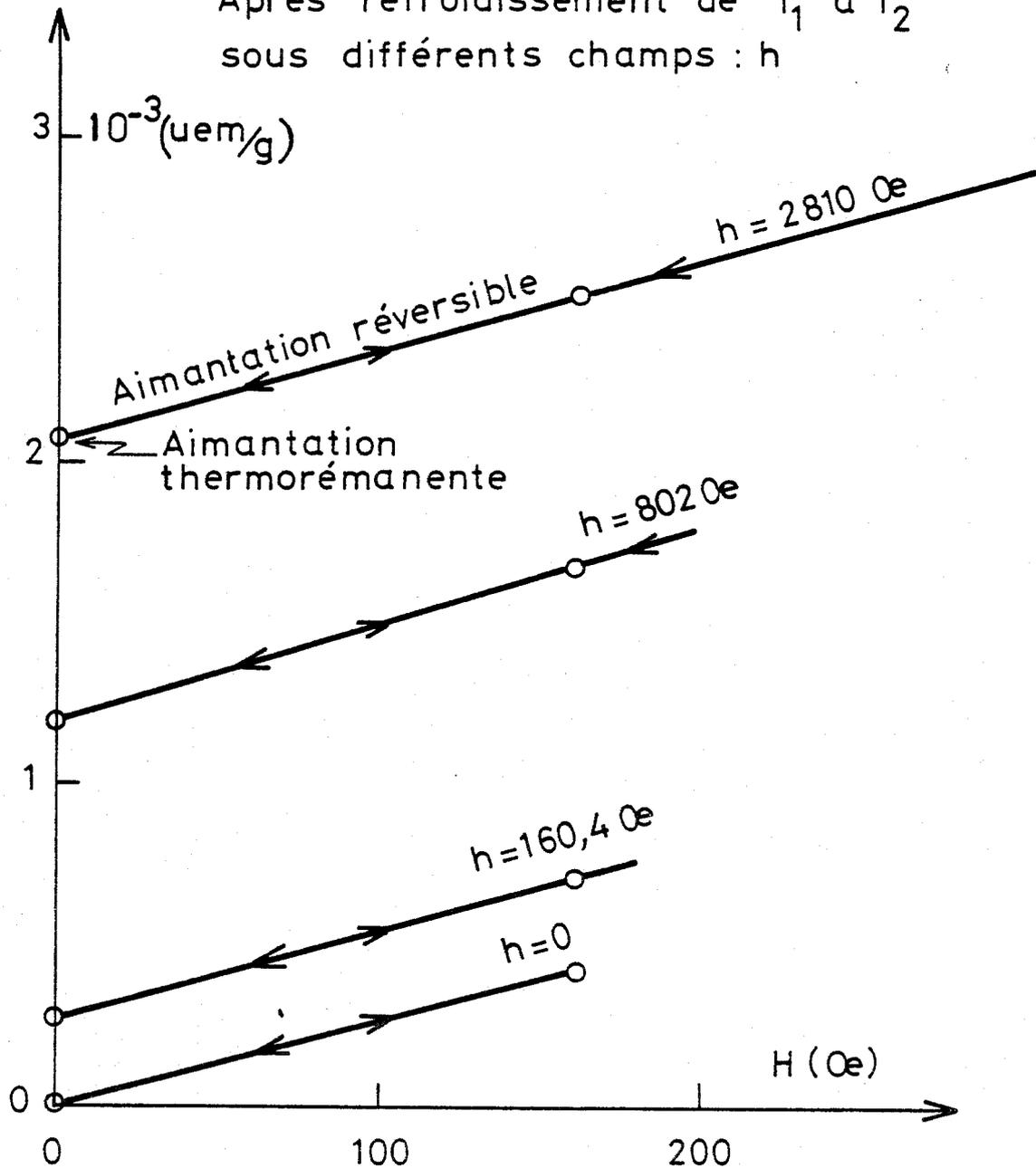


FIGURE 4

II - 5 -- SUSCEPTIBILITE REVERSIBLE ET AIMANTATION
THERMOREMANENTE (A.T.R.)

Nous avons vu que l'aimantation des alliages Au-Fe_{0,5} % et Au-Fe_{0,2} % est réversible dans un champ inférieur à 160 Oe lorsque ces échantillons sont refroidis en champ nul.

Lorsque l'échantillon est refroidi à partir d'une température $T_1 > T_M$ jusqu'à une température $T_2 < T_M$ dans un champ magnétique h , on constate (fig. 4) que :

1°) L'échantillon conserve une aimantation thermorémanente à la température T_2 après suppression du champ h .

2°) Cette aimantation thermorémanente ne dépend pas de la température de départ T_1 , pourvu que T_1 soit supérieur à T_M .

3°) La variation de l'aimantation totale lorsqu'on supprime ou applique un champ faible de l'ordre de 200 Oe, à la température T_2 , est réversible quelque soit l'aimantation thermorémanente obtenue après refroidissement sous champ. La susceptibilité déduite de cette variation avec le champ de l'aimantation correspond exactement à la susceptibilité réversible obtenue après refroidissement en champ nul, et sa variation thermique est identique. On mesure donc bien la même susceptibilité réversible, lorsqu'on prend la pente de la variation de l'aimantation dans un champ faible, que l'échantillon soit refroidi dans un champ nul ou non.

L'aimantation thermorémanente a les propriétés suivantes :

- L'aimantation thermorémanente acquise après refroidissement dans un champ h , varie proportionnellement à ce champ lorsqu'il est faible puis elle se sature lorsque h est suffisamment élevé (fig. 5).

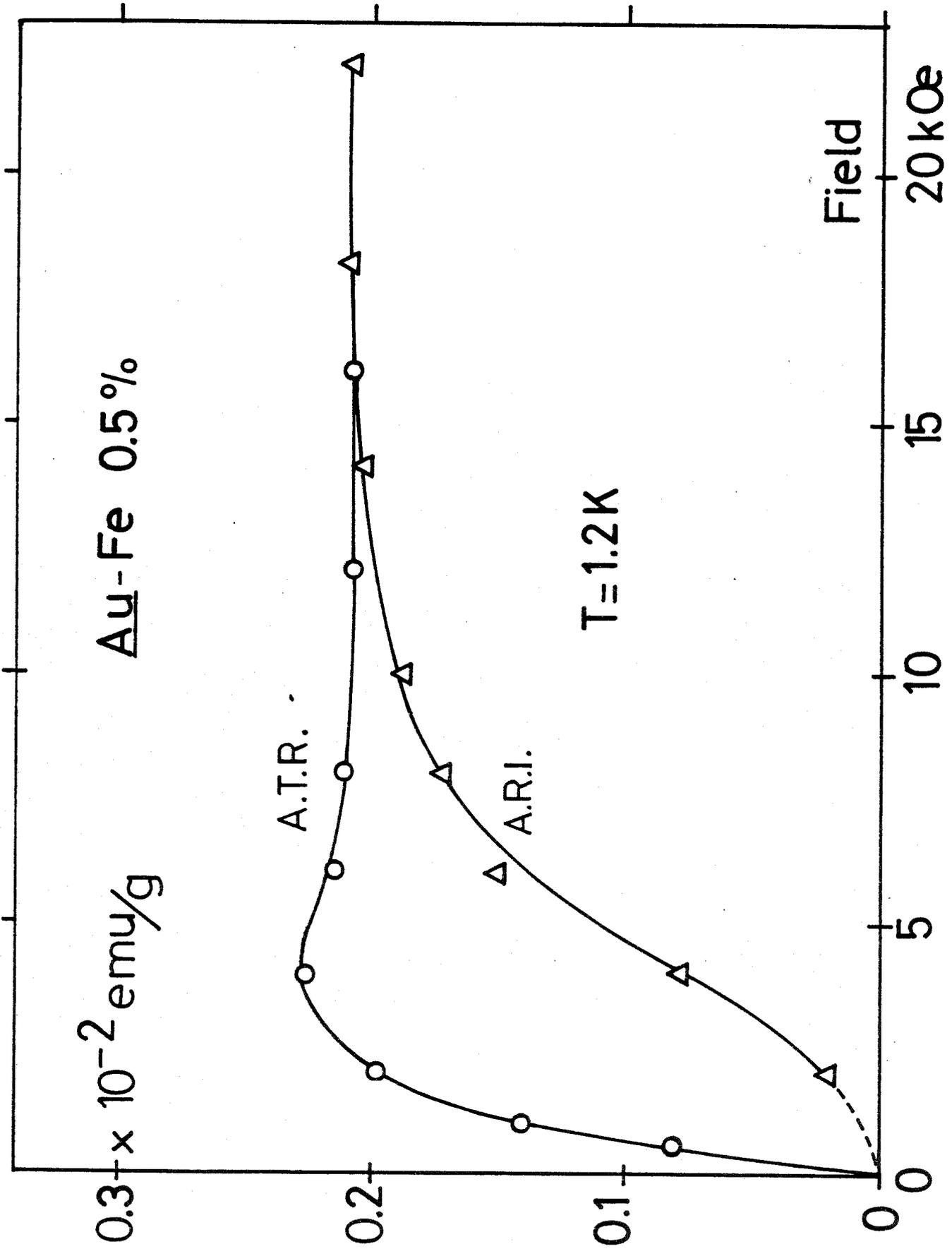


FIGURE 5

- Le champ h qui sature l'aimantation thermorémanente à une température T_2 donnée, varie proportionnellement à la concentration.

- L'aimantation thermorémanente saturée, et le champ h_s qui permet de la saturer, sont d'autant plus grands que la température est plus faible.

- L'aimantation thermorémanente saturée est égale à l'aimantation rémanente isotherme saturée, mais il faut un champ plus important pour saturer l'aimantation rémanente isotherme : A.R.I. (voir figure 5).

- L'A.T.R. saturée et l'A.R.I. saturée sont confondues à toute température : elles diminuent rapidement à très basse température lorsque la température augmente, puis plus lentement lorsque la température s'approche de T_M . Elles sont nulles à $T > T_M$.

- L'aimantation thermorémanente acquise dans un champ h faible est proportionnelle au champ h . On peut définir une susceptibilité irréversible donnée par le rapport $(\frac{d(ATR)}{dh})_{h \rightarrow 0}$; la variation thermique de cette susceptibilité irréversible est donnée par la variation thermique de l'A.T.R. acquise dans un champ h . Sur la figure 6 nous remarquons que cette variation est linéaire lorsque h est faible.

Cette susceptibilité irréversible est due à l'existence d'une aimantation rémanente, dont l'origine est liée à une structure en domaines, c'est à dire à des phénomènes macroscopiques⁽³⁴⁾. Comme nous le verrons plus loin, seule la susceptibilité réversible à $T = 0$ K peut être interprétée dans un modèle microscopique. Cette susceptibilité réversible au zéro absolu n'est pas renforcée de manière sensible par les phénomènes macroscopiques⁽³⁵⁾. Par contre à une température $0 < T < T_M$ la susceptibilité réversible contient un terme d'origine microscopique, et un terme d'origine macroscopique car la susceptibilité irréversible devient réversible au fur et à

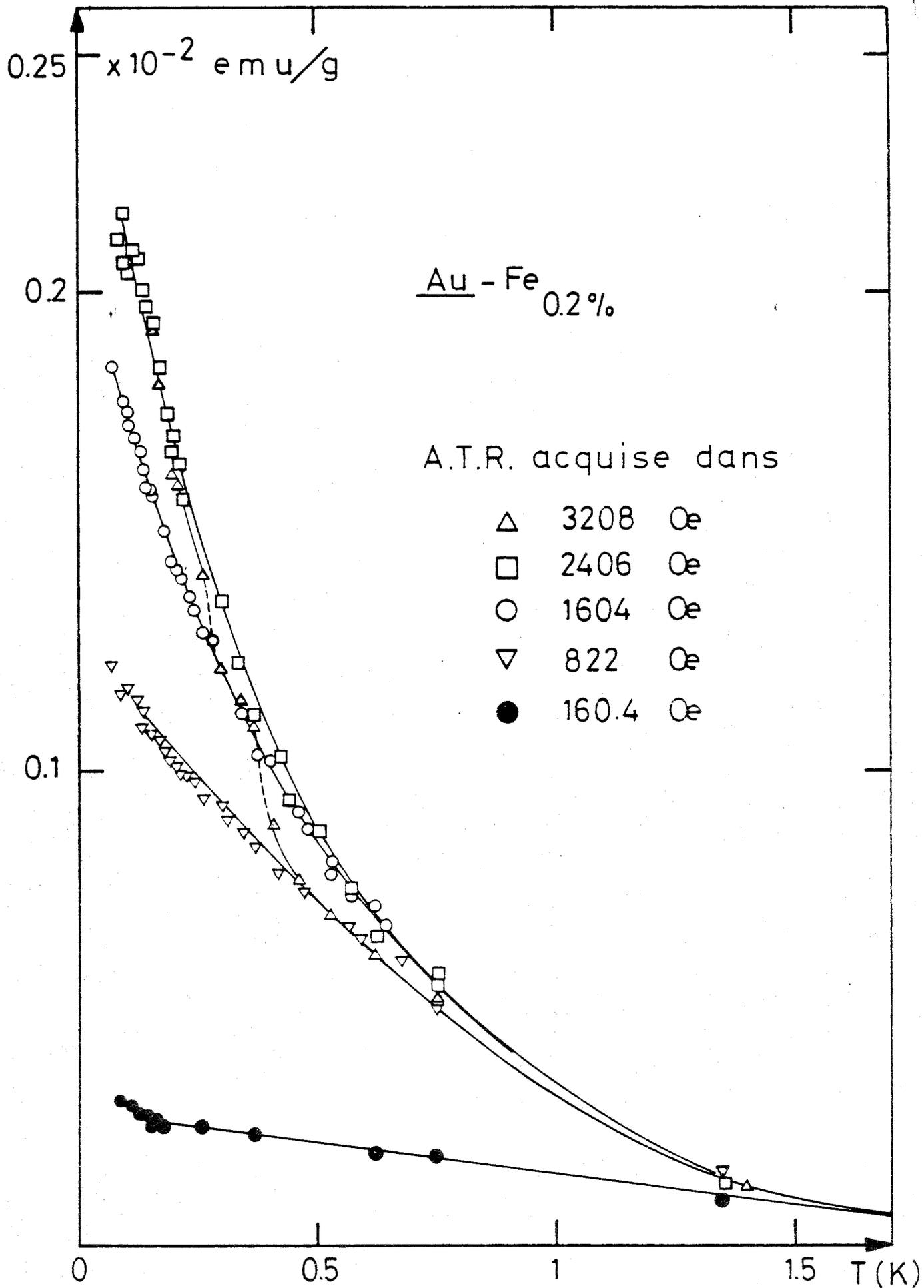


FIGURE 6

mesure que T s'approche de T_M .

Expérimentalement, il est possible de mesurer directement la somme de la susceptibilité réversible et de la susceptibilité irréversible (fig. 4). Pour cela, il suffit de mesurer l'aimantation $M(h)$ de l'échantillon refroidi depuis $T > T_M$ dans un champ h très faible. La quantité $\frac{M(h)}{h}$ est égale à la somme $\chi_{\text{irr}\acute{e}v} + \chi_{\text{r}\acute{e}v}$, cette quantité a été mesurée par Hirschkoﬀ et al⁽³⁶⁾ sur des alliages Cu-Mn très dilués. Ils observent qu'en dessous de la température d'ordre l'aimantation obtenue dans le champ de refroidissement appliqué depuis 8 K est indépendante de la température. Cette aimantation contient certainement une fraction irréversible dont l'existence a été prouvée dans des alliages plus concentrés⁽²⁴⁾, de concentrations comprises entre 2×10^{-4} et 2×10^{-2} . Dans ces alliages, l'aimantation rémanente saturée σ_r se représente par une courbe unique $\frac{\sigma_r}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$. On peut donc penser que cette loi continue à être valable aux plus faibles concentrations et que $\frac{M(h)}{h}$ contient toujours une fraction irréversible. Dans les alliages concentrés micromagnétiques, l'aimantation obtenue après refroidissement sous champ est constante en dessous de la température d'ordre⁽³⁷⁾ ; le même phénomène est donc observé.

En ce qui concerne nos expériences, nous avons suivi la démarche inverse et fait la somme de $\chi_{\text{r}\acute{e}v}$ connue à partir de l'aimantation mesurée en champ faible (160 Oe) et de $\chi_{\text{irr}\acute{e}v}$ connue à partir de la pente initiale de l'A.T.R. en fonction de son champ de refroidissement. La somme de ces deux susceptibilités donne une susceptibilité totale indépendante de T et égale à χ_M aux températures inférieures à T_M .

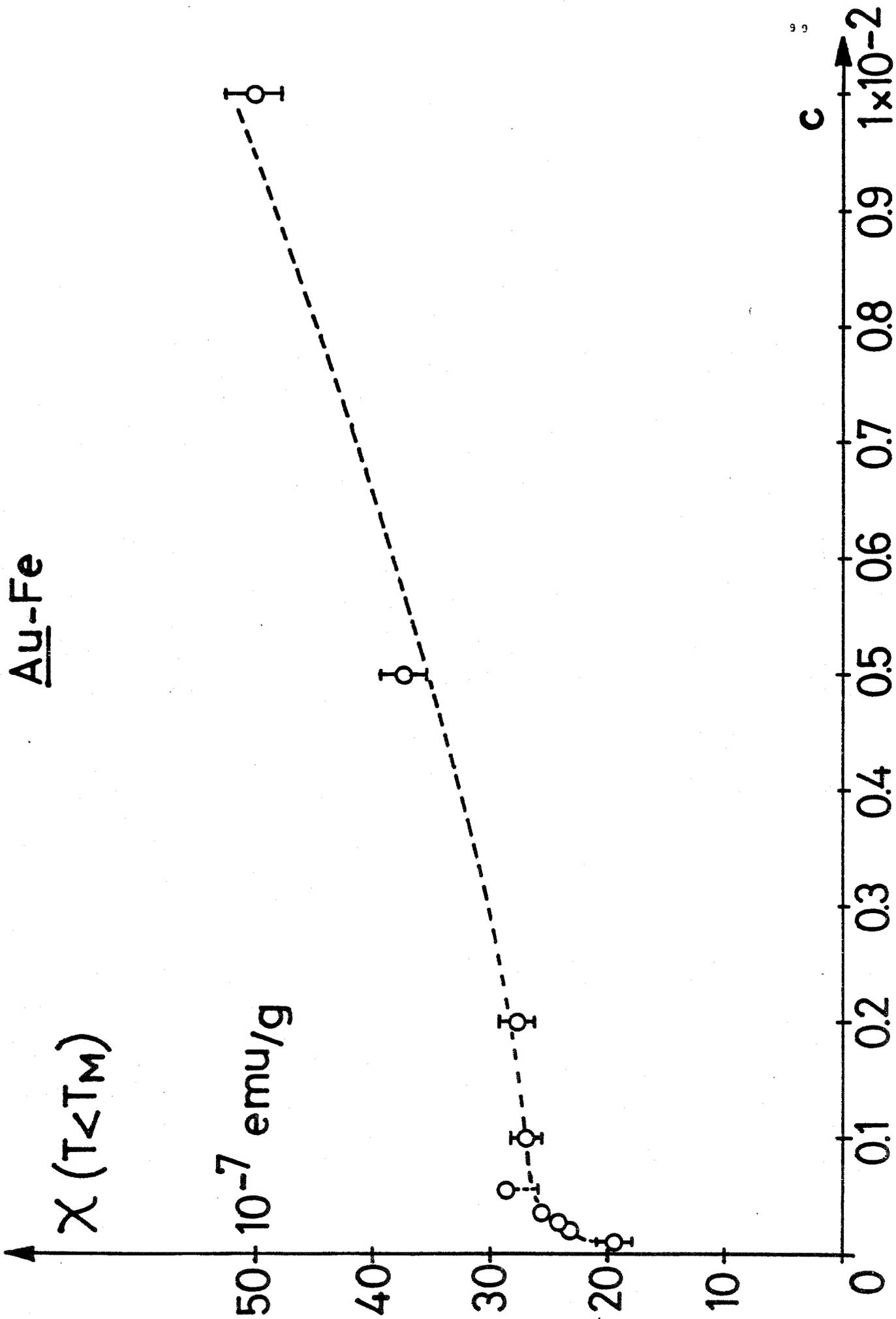


FIGURE 7

II - 6 -- PASSAGE DU NON-MAGNETISME AU MAGNETISME
(NOTION DE CONCENTRATION CRITIQUE : c_K)

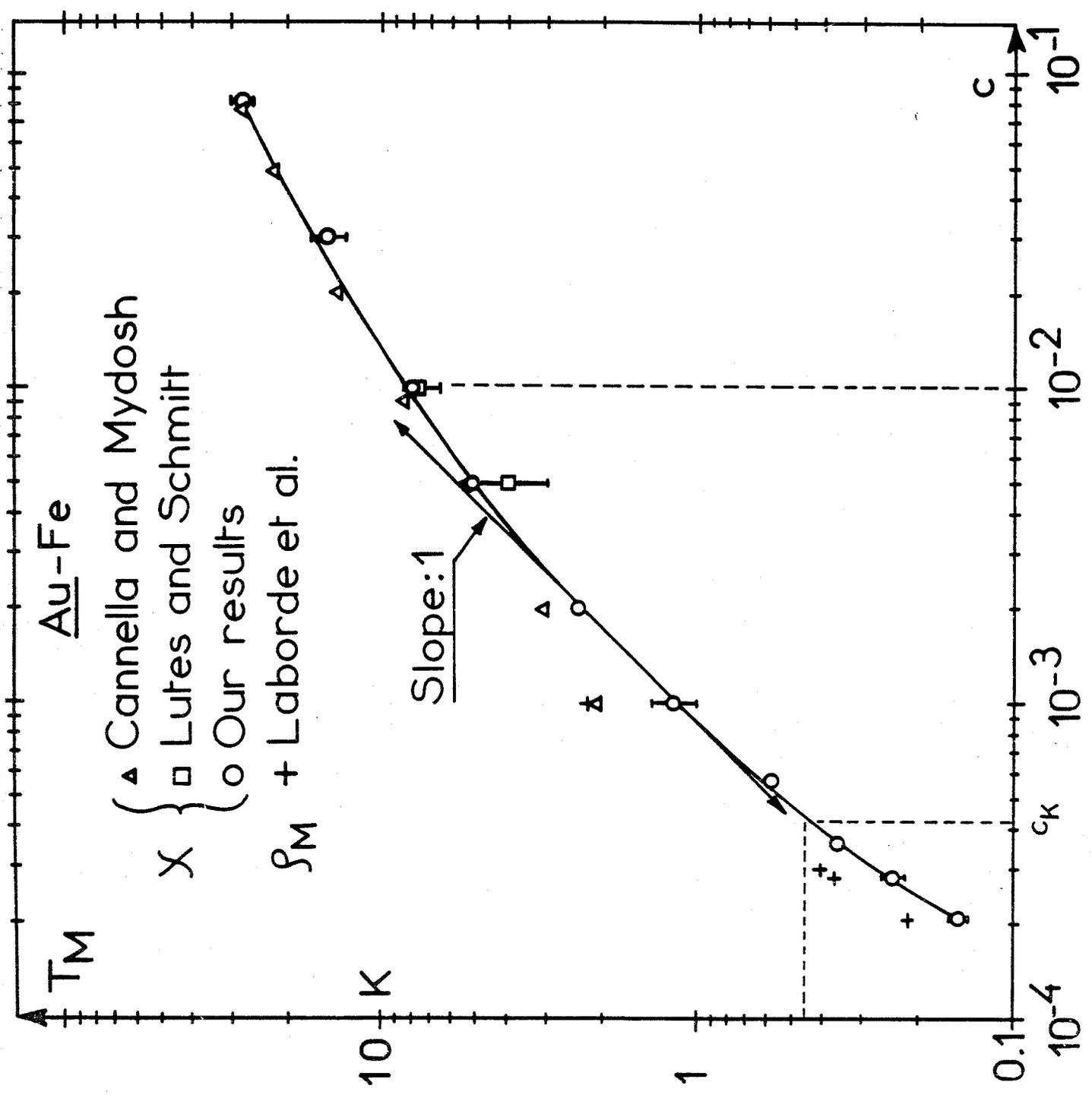
L'examen des susceptibilités obtenues à partir de l'aimantation mesurée en champ faible (160 Oe) permet de tirer les conclusions suivantes : (voir figure 3)

1°) La susceptibilité des alliages les plus dilués ($c < 113$ ppm at) croît lorsque la température décroît jusqu'à 0,07 K. Si de l'ordre magnétique existe dans ces alliages, les températures d'ordre T_M sont inférieures à 0,07 K ou voisines de 0,07 K pour Au-Fe_{0,01 %}, dont la susceptibilité commence à se saturer à très basse température.

2°) Les alliages plus concentrés ($c > 209$ at ppm) présentent de l'ordre magnétique qui se traduit par une susceptibilité indépendante de la température au-dessous de la température d'ordre T_M (209 ppm $< c < 570$ ppm) ou par une susceptibilité qui passe par un maximum pointu à $T = T_M$ ($0,1 \% < c < 0,5 \%$).

3°) La susceptibilité à l'état d'ordre (figure 7) ($T < T_M$) à $T = 0,05$ K augmente lorsque la concentration passe de 108 at. ppm à 358 at. ppm, elle varie peu avec la concentration lorsque 358 at. ppm $< c < 5000$ at. ppm (figure 7). Elle augmente ensuite assez sensiblement lorsque la concentration est supérieure à 0,5 %. La susceptibilité indépendante de la concentration entre 570 at ppm et 5 000 at ppm peut être attribuée au comportement de verre magnétique⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ du système Au-Fe. La diminution de susceptibilité mesurée à $T = 0,05$ K $< T_M$ lorsque la concentration diminue au-dessous de 358 at ppm a été attribuée⁽¹¹⁾ à l'effet Kondo. Il semble donc qu'il existe une concentration critique (entre 358 et 570 at ppm) au-dessus de laquelle les propriétés





du "verre magnétique" sont dominantes et au-dessous de laquelle l'effet Kondo se manifeste.

4°) La température d'ordre T_M (figure 8) des alliages très dilués ($c < 570$ ppm at) augmente rapidement (sensiblement en $c^{1,5}$ pour les alliages les plus dilués). Elle devient proportionnelle à la concentration c lorsque c est comprise entre 0,057 at % et 1 at %, puis elle varie plus lentement aux concentrations élevées ($c > 1$ %).

Sur la figure 8, nous avons aussi représenté les températures d'ordre, définies par le maximum de susceptibilité, obtenues par Lutes and Schmit⁽¹⁰⁾, et par Cannella and Mydosh⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Les valeurs de Cannella and Mydosh sont très légèrement supérieures aux nôtres. L'écart ne devient important que pour les alliages contenant 0,1 % et 0,2 % at de fer. Nous avons également représenté les températures définies par le maximum de résistivité observé sur des alliages très dilués⁽²⁸⁾. Ces températures sont supérieures aux valeurs définies par le maximum de susceptibilité, mais leur variation très rapide en fonction de la concentration des alliages très dilués, est identique.

Les températures d'ordre obtenues par effet Mössbauer⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ ou définies par le maximum de variation thermique $[(\frac{\partial \rho}{\partial T})_{Max}]$ de la résistivité⁽²¹⁾ n'ont pas été représentées sur la figure 8, pour des raisons de clarté. Elles correspondent bien aux valeurs déterminées par le maximum de susceptibilité, c'est-à-dire qu'elles se placent sur la courbe tracée en trait continu.

L'évolution de la température d'ordre en fonction de la concentration nous permet de définir trois zones de concentrations, auxquelles nous nous référerons dans la suite de cet exposé :

1°) Dans la région des concentrations inférieures à

570 at ppm, la température d'ordre varie rapidement ($\sim c^{1,5}$). Nous appellerons alliages très dilués les alliages dont la concentration se situe dans cette zone.

2°) Les alliages dont la température d'ordre est proportionnelle à la concentration et dont la susceptibilité à $T = 0,05$ K varie peu avec la concentration seront appelés alliages dilués ($570 \text{ at ppm} < c < 10\,000 \text{ at ppm}$).

3°) Dans la région des alliages concentrés ($c > 1 \text{ at } \%$) la température d'ordre varie en $c^{0,55}$ (19) et la susceptibilité à $T = 0,05$ K augmente avec la concentration.

La notion de "concentration critique" définie à partir de l'évolution de la susceptibilité à l'état d'ordre en fonction de la concentration, se retrouve sur la variation de la température d'ordre avec la concentration. La température d'ordre des alliages très dilués évolue rapidement avec c ($\sim c^{1,5}$) puis elle varie proportionnellement à la concentration c (comme dans un "verre magnétique") lorsque la concentration est supérieure à ~ 400 at ppm. Un des problèmes qui nous intéresse ici est de savoir si cette concentration critique c_K sépare deux comportements bien distincts . "effet Kondo" et "verre magnétique", ou si elle indique seulement une étape dans une évolution lente du non-magnétisme vers le magnétisme lorsque la concentration augmente.

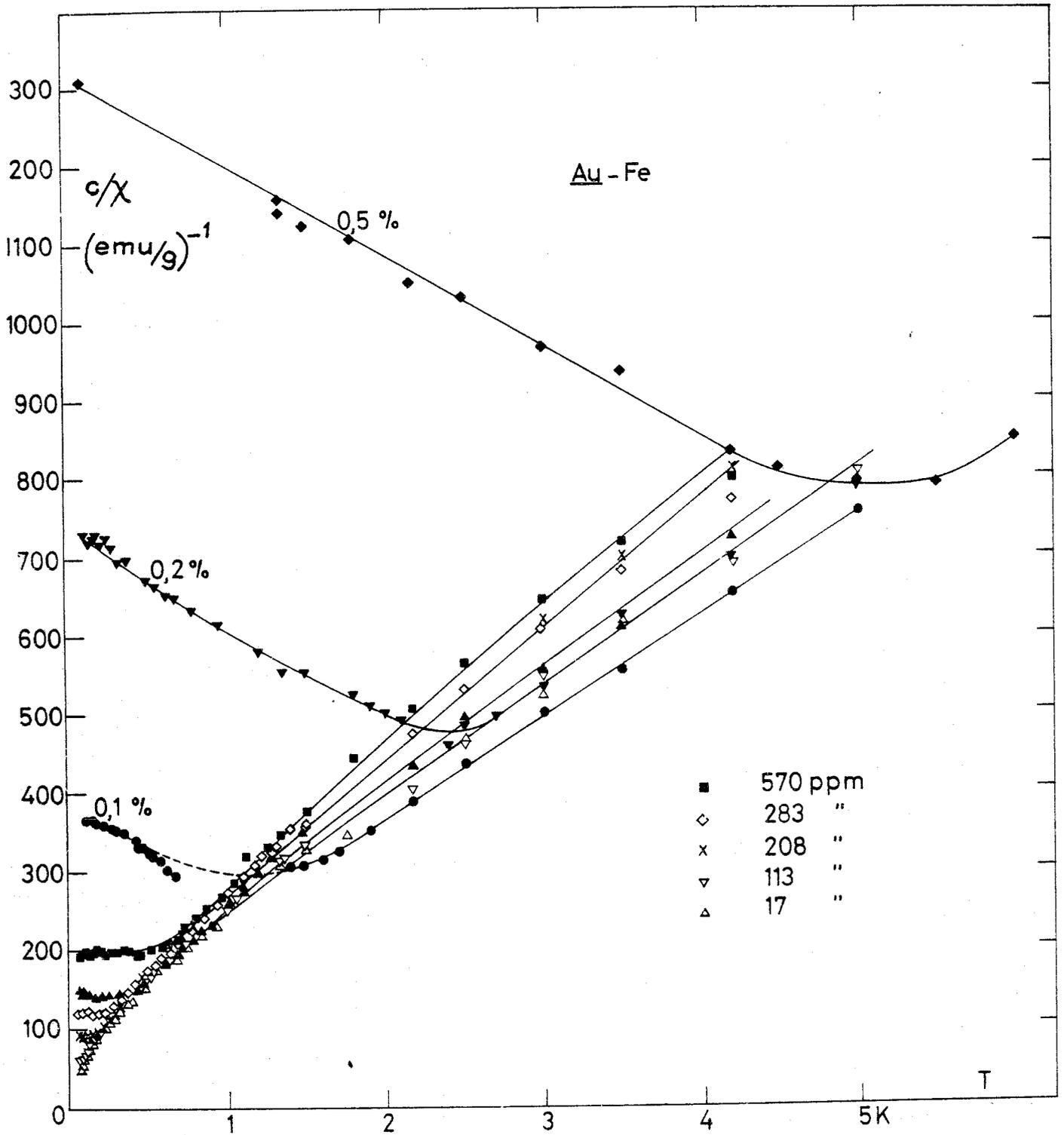


FIGURE 9

II - 7 -- ANALYSE DE LA SUSCEPTIBILITE DES ALLIAGES TRES
DILUES (c < 570 at ppm), AU-DESSUS DE LA TEMPERATURE D'ORDRE

La représentation de l'inverse de la susceptibilité par impureté $\frac{C}{\chi}$ en fonction de la température (figure 9) met en évidence le comportement de Curie-Weiss de la susceptibilité au-dessus de T_M pour les alliages dilués et au-dessus de $T = 0,5$ K pour les alliages très dilués. La température d'ordre des alliages très dilués diminue plus rapidement que la concentration (variation en $c^{1,5}$). On admet que la température d'ordre est proportionnelle à la concentration d'impuretés magnétiques comme c'est le cas dans les alliages dont toutes les impuretés sont magnétiques comme Cu-Mn, ou dans les alliages où une faible fraction d'impuretés sont magnétiques comme Cu-Fe⁽¹⁾ et Pt-Co⁽³⁸⁾ dont la température d'ordre est proportionnelle à c^2 . Dans cette hypothèse, l'évolution de la température d'ordre du système Au-Fe indique le passage d'un état magnétique à un état non magnétique lorsque la concentration diminue. On s'attend donc à observer dans le système Au-Fe aux concentrations évanescentes, les propriétés d'alliages Cu-Fe et Pt-Co très dilués : c'est-à-dire un magnétisme résiduel qui se manifeste sur les paires, et des températures d'ordre proportionnelles à c^2 et très inférieures à la température de Kondo T_K des impuretés non magnétiques. Les concentrations étudiées sont trop élevées (la température d'ordre ne varie pas en c^2) pour que nous puissions observer les effets de paires dans nos alliages.

II-7-a -- COMPORTEMENT DE L'IMPURETE NON MAGNETIQUE

La susceptibilité des alliages très dilués suit une loi de Curie-Weiss entre 0,5 K et 5 K :

$$\chi_{(uem/g)} = \frac{C}{T + \theta}$$

T A B L E A U 2

Alliages très dilués

	Concentration at. ppm	Gamme de mesure	Gamme de température pour C $X = \frac{C}{T + \theta}$	P _{eff.} en μB	θ (K)	T _M (K)
CE	11	0,05K- 20K				
	17	0,05 - 20	0,5 - 5 K	3,04 - 3,2	0,48 ± 0,05	
	34	0,05 - 20	0,5 - 5	3,14 - 3,75	0,5 ± 0,05	
	59	0,05 - 20	0,5 - 5	2,96 - 3,12	0,38 ± 0,05	
	82	0,05 - 20	0,5 - 5	3,07 ± 0,07	0,46 ± 0,05	
	113	0,05 - 20	0,5 - 5	3,18 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,07 ± 0,?
TRAVAIL	208	0,05 - 4,2	0,5 - 4,2	3,06 ± 0,1	0,55 ± 0,05	0,15 ± 0,01
	283	0,05 - 20	0,5 - 5	3,06 ± 0,1	0,53 ± 0,05	0,24 ± 0,02
	358	0,05 - 4,2	0,5 - 4,2	3,18 ± 0,1	0,55 ± 0,05	0,36 ± 0,02
	570	0,05 - 20	0,6 - 5	3,0 ± 0,1	0,57 ± 0,05	0,58 ± 0,03
LORAM ET AL.	29	1,5 - 120	1,5 - 4,2	3,1 ± 0,15	0,5 ± 0,15	
	54	1,5 - 120	1,5 - 4,2	3,07 ± 0,08	0,4 ± 0,1	
	99	1,5 - 120	1,5 - 4,2	3,12 ± 0,05	0,5 ± 0,05	

De la constante de Curie C on peut déduire le moment effectif :

$$C = \frac{Nc (P_{\text{eff}})^2}{M 3 k_B}$$

(N est le nombre d'Avogadro, c la concentration, M la masse de la mole d'alliage, k_B la constante de Boltzman). Nous avons rassemblé sur le tableau (2) les valeurs obtenues pour nos échantillons de concentrations comprises entre 11 et 570 at ppm, et les valeurs données par Loram et al⁽²⁵⁾ à partir de leurs mesures de susceptibilité au-dessus de 1,5 K. Le moment effectif est sensiblement indépendant de la concentration et vaut $3,1 \pm 0,1 \mu_B$. θ diminue lorsque la concentration diminue et tend vers la limite $0,46 \pm 0,04$ K lorsque la concentration tend vers zéro. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Loram et al⁽²⁵⁾ dans la même gamme de température ($1,5 < T < 4,2$ K), mais la loi de Curie-Weiss que nous utilisons entre 0,5 et 5 K n'est pas valable dans toute la gamme de température. En effet, Hurd⁽³⁹⁾ a montré que la susceptibilité d'alliages très dilués (~ 100 ppm) pouvait se mettre sous la forme d'une autre loi de Curie-Weiss ($\frac{C}{T + \theta}$) entre 10 et 300 K avec une température θ égale à 10 K et un moment effectif moyen de $3,7 \mu_B$. L'expression de la susceptibilité par une loi de Curie-Weiss n'est donc valable que dans une gamme de température limitée comme c'est le cas pour $0,5 < T < 5$ K. Lorsque la concentration tend vers zéro, la susceptibilité tend vers une limite qui caractérise l'impureté de fer isolée dans une matrice d'or. Ce comportement limite est une loi de Curie-Weiss avec $\theta \approx 0,46$ K. Cette limite $\theta = 0,46$ K lorsque $c \rightarrow 0$ est appelée température de Kondo T_K . Aux températures inférieures à T_K , on observe des déviations au comportement de Curie-Weiss. Ces déviations sont semblables aux déviations observées dans Cu-Fe⁽¹⁾. Dans ce cas, la susceptibilité est la somme de la susceptibilité de l'impureté isolée qui suit une loi de Curie-Weiss au-dessus et au-dessous de T_K , et de la susceptibilité de paires obéissant grossièrement à une loi de Curie aux très faibles températures. Dans Cu-Fe, la susceptibilité de paires d'impuretés magnétiques peut devenir de l'ordre de mille fois supérieure à la susceptibilité d'impuretés de fer non magnétiques⁽⁴⁰⁾ à très basse température.

Quand les alliages Cu-Fe sont très dilués, il est relativement facile de séparer la contribution des impuretés magnétiques. En effet, à des températures très inférieures à $T_K \approx 28$ K, seules des paires d'impuretés (pas forcément en position de premiers voisins) sont magnétiques, et leur contribution à la susceptibilité et à l'aimantation est en c^2 . Il suffit de retrancher cette contribution en c^2 , ou de faire tendre la concentration c vers zéro pour obtenir le comportement d'impuretés de fer non magnétiques⁽¹⁾.

Dans le cas du système Au-Fe, la température T_K est nettement plus faible, et la fraction d'impuretés magnétiques sera bien plus importante que dans un alliage Cu-Fe à concentration et température égales. En particulier, des groupes plus importants que des paires sont magnétiques. C'est pourquoi, leur contribution à la susceptibilité et à l'aimantation n'étant plus en c^2 devient difficile à séparer.

II-7-b -- CONCENTRATION D'IMPURETES MAGNETIQUES ET PRESQUE MAGNETIQUES A $T < T_K \approx 0,46$ K

Pour déterminer la fraction d'impuretés magnétiques et presque magnétiques dans les alliages très dilués, nous supposons que leur contribution à la susceptibilité s'ajoute simplement à la contribution d'impuretés non magnétiques, et nous admettons que la susceptibilité des impuretés non magnétiques suit une loi de Curie-Weiss en $\frac{c_1}{T + 0,46}$ aussi bien au-dessous de $T_K = 0,46$ K qu'au dessus, comme cela a été observé dans les alliages Cu-Fe.

Les impuretés magnétiques qui participent à l'ordre observé à des températures inférieures à $T_K \approx 0,46$ K doivent avoir une contribution à la susceptibilité voisine d'une loi de Curie. Il existe probablement, comme dans Cu-Fe, des impuretés presque magnétiques. Dans Cu-Fe, ces impuretés, qui ne participent pas à l'ordre magnétique observé à très basse température, seaturent dans un champ de l'ordre de 40 kOe et leur température caractéristique T_K est de l'ordre de 6 fois plus faible que la température $T_K \approx 28$ K des impuretés non magnétiques. Dans Au-Fe, si elles

existent, elles auront une susceptibilité dont le comportement sera voisin d'une loi de Curie dans la gamme de température considérée $0,05 \text{ K} < T < 0,46 \text{ K}$, et il sera très difficile de les distinguer des impuretés magnétiques. Aussi, nous écrivons, dans la gamme de température comprise entre la température d'ordre T_M , lorsqu'elle est observée et la température de Kondo $T_K \sim 0,46 \text{ K}$:

$$\chi_{(T_M < T < T_K)} = \frac{C_1}{T + 0,46} + \frac{C_2}{T}$$

où $\frac{C_1}{T + 0,46}$ est la contribution d'impuretés non magnétiques et où C_2 représente la constante de Curie des impuretés magnétiques et presque magnétiques.

Le rapport $f = \frac{C_2}{C}$ où C est la constante de Curie déterminée pour l'ensemble des impuretés avec $p_{\text{eff}} = 3,1 \mu_B$, devrait donner la fraction d'impuretés magnétiques et presque magnétiques dans l'hypothèse où ces impuretés sont indépendantes. Cette hypothèse est fautive, en effet, la somme des constantes de Curie C_1 et C_2 est inférieure à C . Il est bien évident que, si la condition de magnétisme d'une impureté est liée à son environnement, une impureté est magnétique lorsqu'elle appartient à un groupe de deux, trois, ou plusieurs impuretés, pas forcément en position de premières voisines. Le couplage à l'intérieur de ce groupe doit persister jusqu'à des températures supérieures à la température d'ordre ($T_M < T_K$) au-dessous de laquelle l'ensemble des groupes magnétiques sont ordonnés entre eux.

La fraction d'impuretés magnétiques et presque magnétiques peut être estimée de manière plus exacte dans les deux hypothèses extrêmes suivantes :

1°) Si n impuretés se couplent en paires ferromagnétiques et antiferromagnétiques, comme c'est le cas dans les alliages Cu-Fe très dilués, la constante de Curie C_2 est égale à $\frac{n}{4} \times \frac{4 \times 25(25+1) \mu_B^2}{3 k_B}$ si l'on admet que le nombre de paires ferromagnétiques est égal au nombre de paires antiferromagnétiques et que le spin effectif S' d'une paire ferromagnétique est égal au double du spin effectif ($S_{\text{eff}} \approx 1,13$) d'une impureté indépendante.

Cette constante de Curie est plus petite que la constante de Curie qu'auraient n impuretés indépendantes, d'un facteur :

$$\frac{2S+1}{2(S+1)} \approx \frac{1}{1,3} \quad (\text{pour } S = 1,13)$$

Dans le cadre de cette hypothèse, la fraction d'impuretés magnétiques et presque magnétiques (en paires ferromagnétiques et antiferromagnétiques) est égale à $\frac{C_2}{C} \times \frac{4,26}{3,26} \approx 1,3 \frac{C_2}{C}$.

2°) Supposons que n (n grand) impuretés forment un groupe à l'intérieur duquel elles sont couplées d'une manière en moyenne antiferromagnétique (interaction de R.K.K.Y.) dans un modèle d'Ising. Dans ces conditions, le carré moyen du moment magnétique d'un tel groupe est égal à n fois le carré du moment magnétique d'une impureté ($2S\mu_B$)⁽³⁵⁾.

Si toutes ces conditions étaient remplies, la participation à la constante de Curie d'un tel groupe superparamagnétique serait :

$$\frac{n (2S\mu_B)^2}{3 k_B}$$

soit une valeur $\frac{S}{(S+1)}$ fois plus faible que la constante de Curie de n impuretés paramagnétiques. En d'autres termes, la fraction d'impuretés magnétiques et presque magnétiques pourra être obtenue en multipliant

$$\frac{C_2}{C} \text{ par } \frac{(S+1)}{S} = 1,9 \quad (\text{pour } S = 1,13)$$

Supposons que la constante de Curie C (mesurée entre 1 et 5 K) est due à l'ensemble des impuretés indépendantes les unes des autres. Dans le cadre des deux hypothèses précédentes, on devrait observer :

$$1^\circ) C = C_1 + 1,3 C_2$$

ou $2^\circ) C = C_1 + 1,9 C_2$

T A B L E A U 3

Décomposition de la susceptibilité des alliages très dilués

$$\chi (T_H < T < T_K = 0,46 \text{ K}) = \frac{C_2}{T} + \frac{C_1}{T + 0,46}$$

Concentration analysée (at. ppm)	$C \times 10^7$ (uem/g) avec $P_{eff} = 3,1 \mu_B$	$C_1 \times 10^7$ (uem/g)	$C_2 \times 10^7$ (uem/g)	$f = \frac{C_2}{C}$	1e hypothèse ($C_1 + 1,3 C_2$) $\times 10^7$ (uem/g)	2e hypothèse ($C_1 + 1,9 C_2$) $\times 10^7$ (uem/g)
17	1,04	$0,85 \pm 0,05$	$0,112 \pm 0,003$	$0,11 \pm 0,01$	0,99	1,06
34	2,07	$1,80 \pm 0,1$	$0,196 \pm 0,02$	$0,095 \pm 0,01$	2,05	2,17
59	3,59	$2,97 \pm 0,1$	$0,326 \pm 0,02$	$0,091 \pm 0,01$	3,39	3,59
82	5	$3,76 \pm 0,02$	$0,543 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$	4,47	4,79
113	6,9	$4,51 \pm 0,05$	$0,891 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,01$	5,67	6,20
208	12,7	$7,65 \pm 0,05$	$1,95 \pm 0,07$	$0,155 \pm 0,01$	9,2	11,4
283	17,2	$11,5 \pm 1,5$	2,5 $\pm 0,3$	$0,145 \pm 0,02$	14,8	16,25
358	21,8	$13,2 \pm 1$	4,25 $\pm 0,9$	$0,2 \pm 0,04$	18,7	21,3

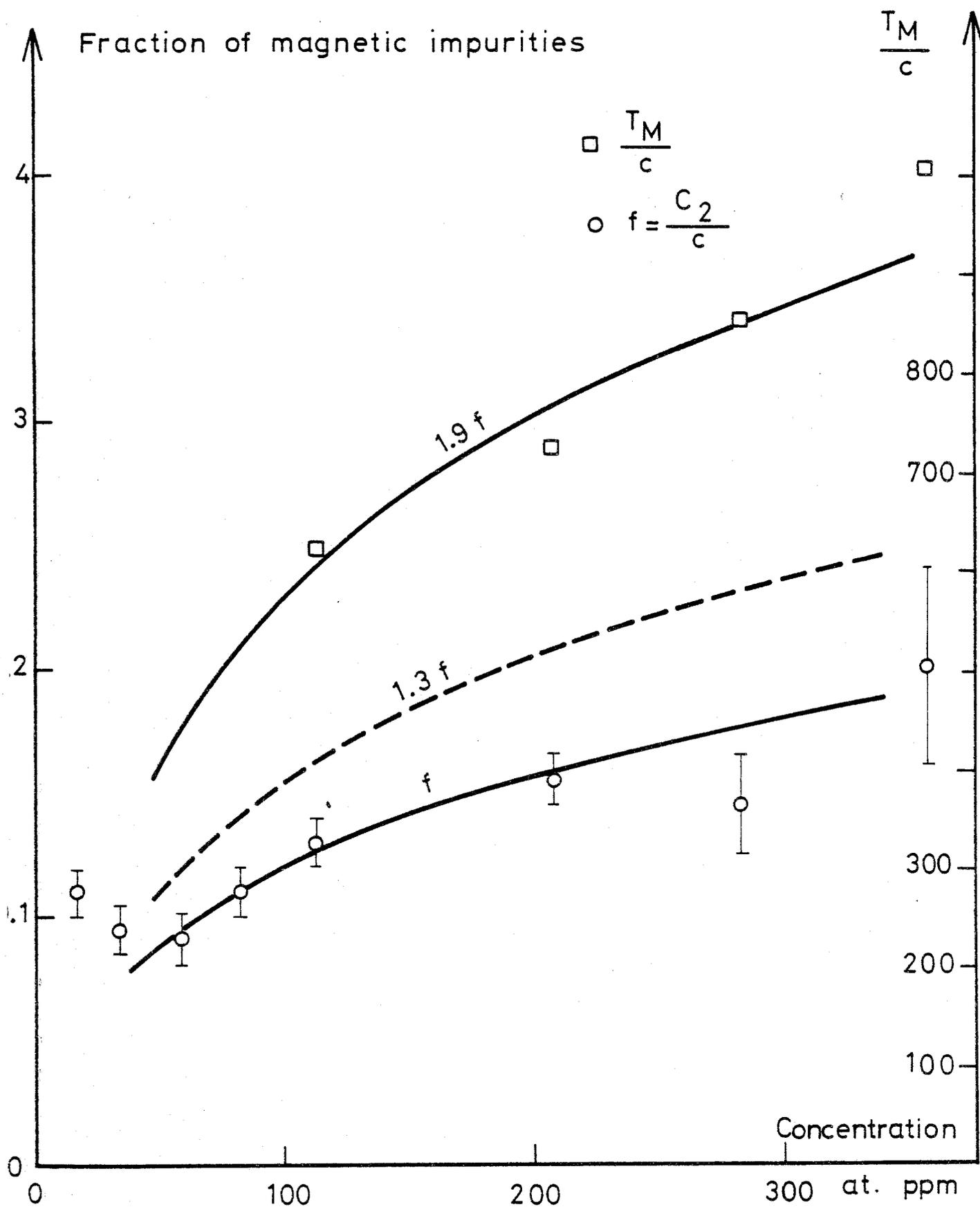
Au-Fe

FIGURE 10

On constate (tableau 3) que pour les alliages les plus dilués, la constante de Curie C a des valeurs plutôt voisines de celles que l'on obtient par la deuxième expression. Il semble donc que les impuretés magnétiques et presque magnétiques constituent des groupes superparamagnétiques contenant plus de deux impuretés.

Nous pouvons conclure que la concentration d'impuretés magnétiques et presque magnétiques varie moins rapidement que c^2 . Sur la figure 10, nous avons représenté les fractions 1,3 f et 1,9 f ($f = \frac{C^2}{c}$) en fonction de la concentration, et les valeurs $\frac{T_M}{c}$ en fonction de la concentration. On constate que $\frac{T_M}{c}$ varie bien de la même manière que la fraction d'impuretés presque magnétiques et magnétiques (proportionnelle à f).

ALLIAGES DILUES ET CONCENTRES

REFERENCE	CONCENTRATION (% at.)	GAMME DE MESURE	GAMME DE TEMPERATURES POUR $X = \frac{C}{T+\theta}$	$P_{eff.} (\mu_B)$	$\theta(K)$	$T_M(K)$
NOS	0,057	0,05 - 20 K	0,6 - 5 K	3,0 ± 0,1	0,57 ± 0,05	0,58 ± 0,03
RESULTATS	0,1	0,05 - 20	1,7 - 5	3,4 ± 0,1	0,73 ± 0,1	1,2 ± 0,2
	0,2	0,05 - 20	2,7 - 10	3,43 ± 0,1	1 ± 0,1	2,4 ± 0,1
	0,5	0,05 - 20	5,5 - 15	3,8 ± 0,4	2 ± 0,7	5,2 ± 0,2
BOURRIERES	0,5	1,2 - 28,8	6 - 28,8	3,8 ± 0,4	2 ± 1	4,5 ± 1
ET (31)	1	4,2 - 32,2	9 - 32	3,43 ± 0,15	2 ± 1	8 ± 0,5
TOURNIER	3	1,2 - 60	20 - 60	4,05 ± 0,2	-5 ± 0,5	15 ± 2
	8	0,05 - 80	45 < T < 80	7 - 9	-20 ± 1	28 ± 2
CANNHELLA	0,05	1,3 - 4,2		3,25		21,3
ET (20)	0,1	1,3 - 4,2		3,25		2,1
MYDOSH	0,2	1,3 - 4,2		3,25		3,1
	0,5	> 3,6		3,25		5,4
CANNHELLA	1	4,2 - 22	8,5 - 22	3,4	2 ± 0,5	8,5
ET (19)	2	4,2 - 26	14 - 23	3,6	1 ± 0,5	13,9
MYDOSH	5	4,2 - 34	> 22,5	4,8	-1,5 ± 0,5	22,2
	8	15 - 44	> 28	7,1	-4 ± 0,5	27,9
LUTES	0,5	1,3 - 30	5 - 30	3,6	3	4 ± 1
ET (10) SCHMIT	1	0,5 - 26	12 - 26	3,3	-1	7,5 ± 1

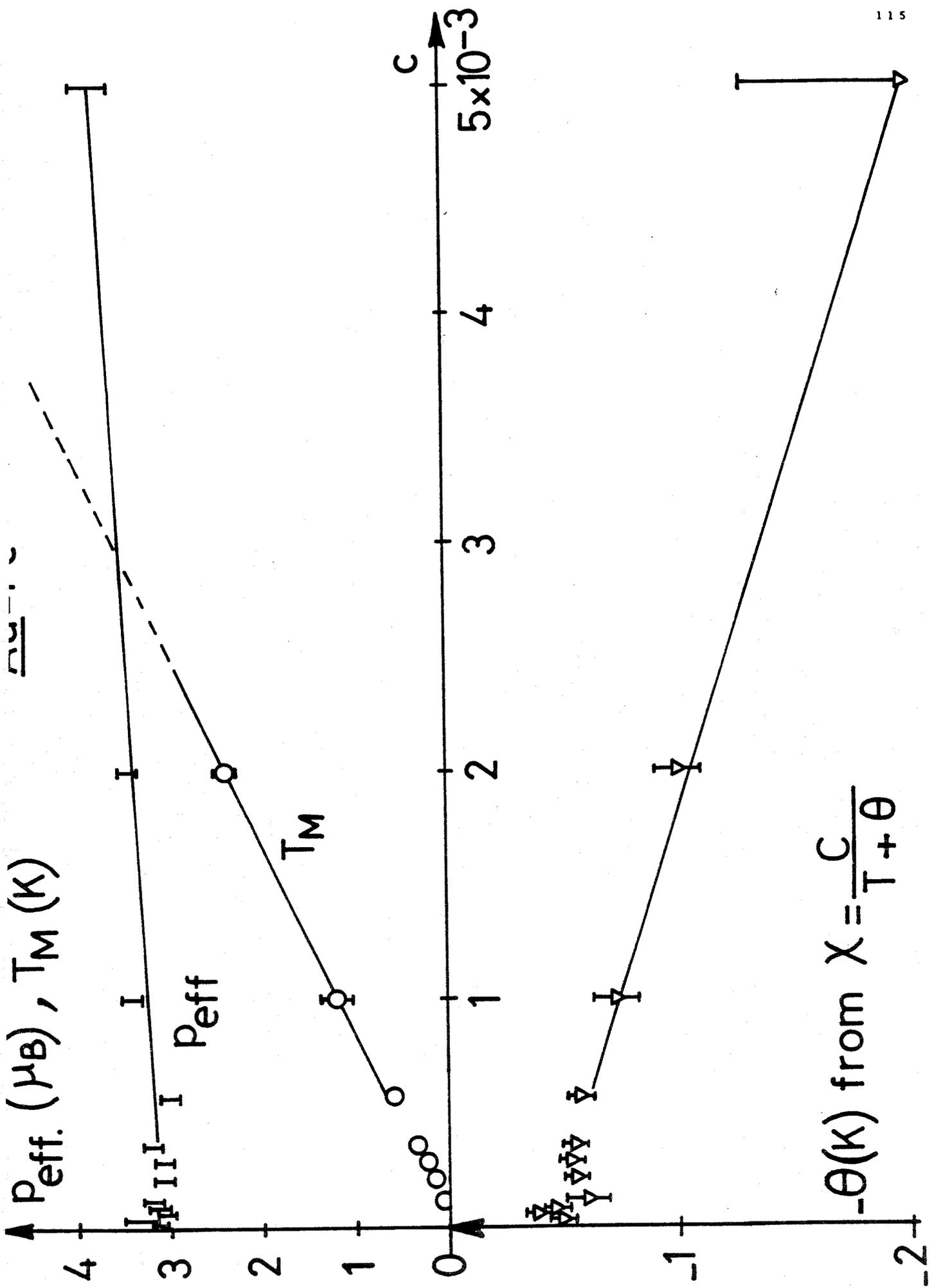
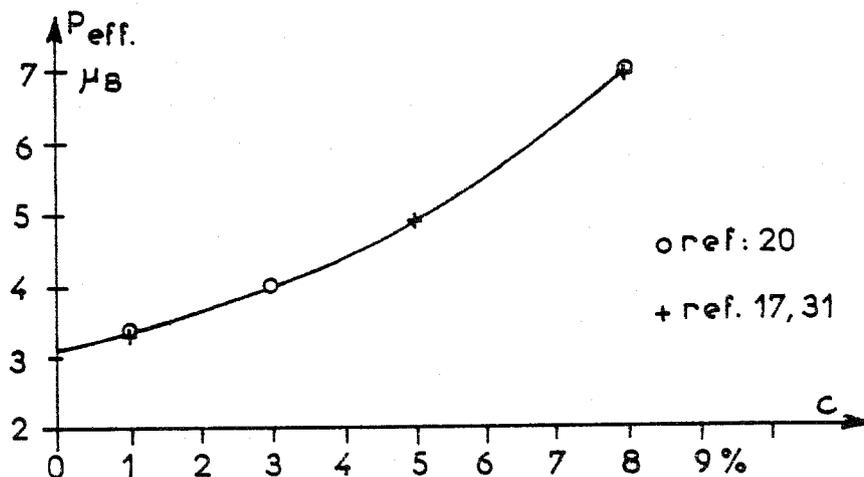


FIGURE 11

II - 8 -- SUSCEPTIBILITE DES ALLIAGES DILUES
(0,057 % < C < 1% ET CONCENTRES (C > 1%))

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 l'ensemble de nos résultats sur les alliages de concentrations comprises entre 570 et 5000 ppm et les résultats d'autres auteurs⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽³¹⁾.

Au-dessus de la température d'ordre T_M , la susceptibilité a un comportement de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T+\theta}$ où θ , positive pour les alliages dilués ($c < 1\%$), devient négative pour les alliages concentrés. Comme le montre la figure 11, θ contient un terme constant (c'est la température de Kondo) et un terme sensiblement proportionnel à la concentration pour les alliages de concentrations inférieures à 5000 at ppm. Le moment effectif augmente très lentement avec la concentration dans le cas des alliages dilués (voir figure 11) puis plus rapidement dans les alliages plus concentrés (voir figure ci-dessous).



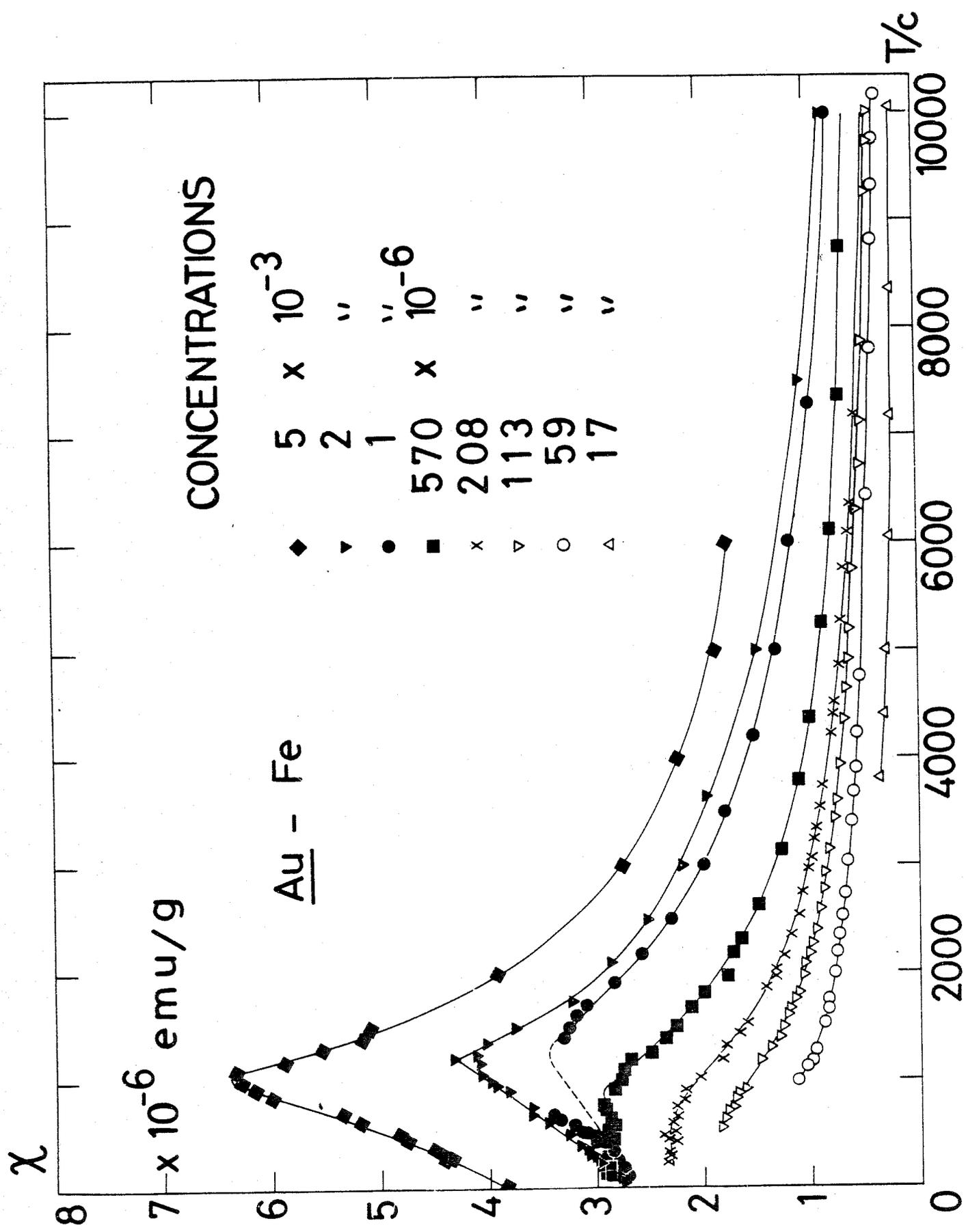


FIGURE 12

Comme l'a montré Tournier⁽¹⁷⁾ ce moment effectif d'alliages concentrés est très sensible aux traitements thermiques subis par l'échantillon : il passe de $7\mu_B$ à $9\mu_B$ dans un alliage contenant 8% de fer, après un recuit de 14 heures à 100°C . Cette valeur élevée du moment effectif calculé pour des températures juste supérieures à T_M indique un comportement superparamagnétique de l'alliage au-dessus de la température d'ordre T_M , lié à l'augmentation du nombre d'amas ferromagnétiques lorsque la concentration augmente.

Notre séparation entre alliages dilués et alliages concentrés se justifie par les différences de comportement suivantes :

- les propriétés des alliages dilués ($0,05\% < c < 1\%$) peuvent être décrites dans un modèle de moments magnétiques couplés par une interaction de R.K.K.Y.⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ et dans une distribution de champs moléculaires $P(H)$.

En particulier :

- La température d'ordre T_M est proportionnelle à la concentration.
- θ augmente proportionnellement à la concentration en valeur absolue.
- La chaleur spécifique due au fer : ΔC_p varie proportionnellement à la température à très basse température et la pente $\left(\frac{d \Delta C_p}{dT}\right)_{T=0}$ est indépendante de la concentration⁽¹²⁾.
- Le maximum de chaleur spécifique est arrondi et la température correspondant à ce maximum est proportionnelle à la concentration ($c = 0,1\%$ et $0,2\%$)⁽⁹⁾.
- Enfin on peut représenter dans des diagrammes réduits la chaleur spécifique⁽⁹⁾ et la susceptibilité (fig.12). On constate que les susceptibilités d'alliages dont les concentrations varient d'un facteur 10 (de 0.057 at % à 0.5%) se superposent à un facteur 2 près dans le diagramme $\chi = f(T/c)$ dans toute la gamme de températures étudiées.

- Les propriétés d'alliages concentrés ($c > 1\%$) ne peuvent pas se représenter par une courbe unique dans les diagrammes réduits, et l'interprétation de ces propriétés, uniquement par le développement asymptotique des interactions de type R.K.K.Y., n'apparaît pas suffisante dans ces régions de concentrations élevées. Il faut tenir compte aussi de la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction⁽⁶⁾⁽⁷⁾. En particulier la température d'ordre T_M n'est plus proportionnelle à la concentration ; la susceptibilité réversible à $T=0$ augmente très nettement avec la concentration ; la température θ devient négative ($\chi = \frac{C}{T+\theta}$) et le moment effectif augmente indiquant la présence d'amas superparamagnétiques⁽¹⁷⁾⁽⁴¹⁾.

II - 9 -- CHUTE DE LA SUSCEPTIBILITE REVERSIBLE MESUREE A $T \ll T_M$,
 AU VOISINAGE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE $c_K \sim 400$ at ppm

Dans un verre magnétique comme Cu-Mn la susceptibilité réversible à $T = 0$ K est expliquée par la réponse des impuretés magnétiques placées dans un faible champ moléculaire à un champ extérieur. Cette susceptibilité est indépendante de la concentration. Elle vaut dans un modèle d'Ising :

$$\chi(T=0) = 2 \frac{N c}{M} \mu_0 P(0,0)$$

où μ_0 est le moment magnétique d'une impureté et $P(0,0) \sim \frac{1}{c}$ est la valeur de la densité de sites en champ moléculaire nul à $T = 0$ K. Cette description est correcte dans le cas d'un alliage magnétique ($T_K \sim 0$ K) si l'on admet que la distribution de champ moléculaire n'est pas nulle à $H = 0$.

Dans le cas du système Au-Fe, la susceptibilité réversible est mesurée à $T \approx 0,05$ K $< T_M$, qui est faible devant la température de Kondo. Nous avons vu que la fraction d'impuretés magnétiques augmentait lentement avec la concentration dans les alliages très dilués (cette fraction est au plus égale à 0,4 pour un alliage contenant 358 ppm de fer). Il semble donc important de vérifier dans quelle mesure la susceptibilité à l'état ordonné des alliages dilués d'Au-Fe peut être décrite par une distribution de champs moléculaires $P(H)$, et comment la présence d'impuretés non magnétiques peut modifier le comportement de $\chi(T = 0)$ en fonction de la concentration.

Dans un alliage dont toutes les impuretés sont magnétiques, et à $T = 0$, le champ moléculaire H_j créé au site d'une impureté est déterminé par la disposition particulière des impuretés qui l'entourent. Seules les impuretés situées à une distance inférieure à R_c (rayon de corrélation) ont un effet important sur la valeur de ce champ⁽⁴⁾. Les impuretés plus éloignées ne modifient pas la valeur de H_j ; Elles ont simplement pour effet

d'élargir la distribution autour de H_j .

Ainsi la distribution de champs moléculaires de l'alliage est obtenue en faisant le produit de convolution d'une distribution discontinue $P(H_1)$ qui lie à chaque valeur H_j une probabilité P_j , et d'une distribution Gaussienne continue $P(H_2)$ due aux impuretés éloignées, extérieures à la sphère de corrélation⁽⁴⁾⁽⁷⁾.

La distribution $P(H)_{T=0}$ dans un modèle d'Ising peut être représentée par une Lorentzienne :

$$P(H, T=0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + H^2}$$

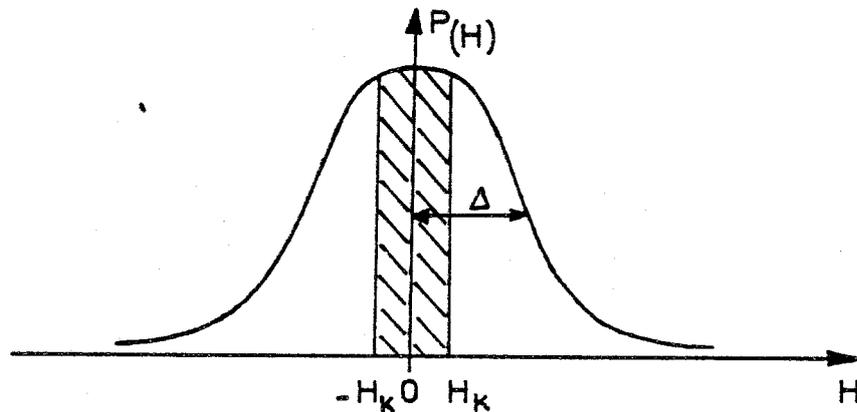
dont la demi-largeur Δ est proportionnelle à la concentration.

La distribution $P(H_1)$ impose sa largeur à la distribution $P(H)$. La distribution $P(H_2)$ gaussienne assure sa continuité.

Si dans un alliage, il existe une petite fraction d'impuretés qui ne sont pas magnétiques, on peut dire que ces impuretés sont des impuretés "isolées" sur lesquelles les modifications de densité d'états à l'origine du magnétisme sont faibles. Par contre, les impuretés magnétiques auront des voisins proches. Ainsi, les impuretés non magnétiques ont une grande probabilité de se trouver dans un champ moléculaire nul ou proche de zéro ; Elles sont isolées dans une sphère dont la dimension minimale est celle de la sphère de corrélation de Klein et Brout. La distribution $P(H_1)$ n'est donc pas sensiblement modifiée dans un système où une faible fraction d'impuretés sont non magnétiques, c'est-à-dire tant que le rayon de corrélation de Klein et Brout est petit par rapport à la distance critique d'apparition du magnétisme. Par contre, la largeur de $P(H_2)$ doit diminuer lorsque la fraction d'impuretés non magnétiques croît. La largeur de la distribution $P(H)$ proportionnelle à c doit diminuer plus rapidement que la concentration seulement lorsque la fraction d'impuretés non magnétiques devient très importante dans les alliages très dilués.

Un autre argument peut justifier le modèle précédent ; Lorsque la température s'élève, des impuretés deviennent paramagnétiques ; Ces impuretés ne participent plus à la distribution de champs moléculaires et donc à l'ordre. Lorsque T atteint T_M , une large fraction d'impuretés est paramagnétique ; Ce qui n'empêche pas T_M d'être proportionnelle à c . Ainsi, la distribution $P(H)$ n'est pas modifiée par le désordre progressif des impuretés en faible champ moléculaire lorsque la température s'élève ; Elle n'est pas modifiée non plus au zéro absolu lorsqu'un petit nombre d'impuretés isolées ne portent plus de moment magnétique.

Supposons que la distribution de champ moléculaire soit une lorentzienne de demi-largeur Δ . Les impuretés non magnétiques sont des impuretés en faible champ moléculaire ou, pour se fixer une limite, les impuretés qui sont dans un champ moléculaire inférieur à H_K , champ nécessaire pour faire réapparaître le moment magnétique sur une impureté non magnétique.



Lorsqu'on applique un champ extérieur très faible h , l'aimantation des impuretés en champ moléculaire $|H| < H_K$ devient $\chi_k \times (H + h)$, si l'on admet que l'aimantation d'impuretés magnétiques croît proportionnellement au champ appliqué quelque soit $|h + H| < H_K$ avec un coefficient de proportionnalité χ_k qui représente la susceptibilité d'une impureté non magnétique. L'aimantation de toutes les impuretés situées dans un champ moléculaire inférieur à H_K est obtenue en intégrant $\chi_k \times (H + h) \times P(H) dH$ dans le domaine des champs moléculaires compris entre $-H_K - h$ et $+H_K - h$, sachant que $P(H)$ est sensiblement une lorentzienne de demi-largeur Δ .

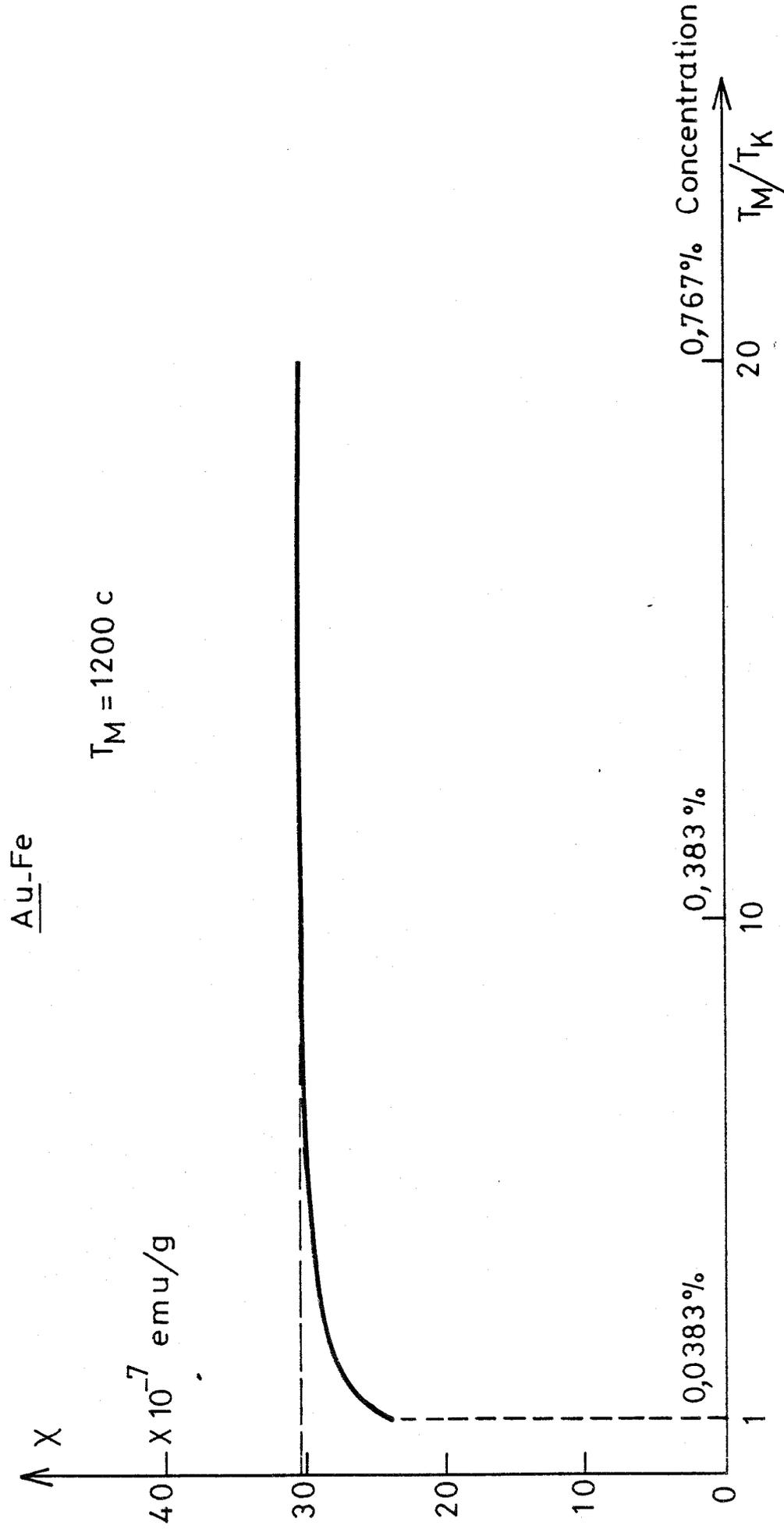


FIGURE 13

Avec :
$$P(H) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + H^2}$$

$$\left(\frac{M}{h}\right) (\mu_{em}/g) = \frac{Nc}{M} \int_{-H_K-h}^{H_K-h} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + H^2} \chi_K \left(\frac{H}{h} + 1\right) dH$$

(Nc est le nombre d'impuretés par mole et M la mole d'alliage en grammes).

Lorsque le champ $h \rightarrow 0$:

$$\chi_{(T=0)} = \left(\frac{M}{h}\right)_{h \rightarrow 0} = \frac{Nc}{M} \chi_K \frac{2}{\pi} \text{Arctg} \frac{H_K}{\Delta}$$

où $\frac{H_K}{\Delta} \simeq \frac{T_K}{T_M}$.

Lorsque la température d'ordre est telle que $\frac{T_M}{T_K} \gg 1$, on retrouve la formule générale de la susceptibilité d'un alliage dilué magnétique

$$\chi_{(T=0)} = \frac{Nc}{M} \times \frac{2}{\pi} \chi_K \frac{H_K}{\Delta} = \frac{2}{M} Nc P(0,0) \mu_0$$

avec
$$\begin{cases} P(0,0) = \frac{1}{\pi \Delta} \\ \text{et } \chi_K H_K = \mu_0 \end{cases}$$

Même si la température de Kondo d'un certain nombre d'impuretés est augmentée par des effets de densité d'états, le produit $\chi_K H_K = \mu_0$ reste peu sensible à ce phénomène surtout si $\frac{H_K}{\Delta} \ll 1$. Un tel effet a été envisagé⁽⁴²⁾ ; une impureté en faible champ moléculaire voit forcément une faible densité de spin provenant de toutes les autres impuretés car $\Delta\rho^+ - \Delta\rho^- = 0$, mais elle peut être soumise à une forte variation de densité électronique $\Delta\rho^+ + \Delta\rho^-$ cause d'un changement de T_K . Si un tel phénomène se produisait, il aurait pour effet d'étendre vers des concentrations plus élevées le domaine de variation de χ .

Nous avons représenté figure 13, la susceptibilité en fonction de la concentration en supposant que la température d'ordre est rigoureusement proportionnelle à c ($T_M = 1200 c$) dans

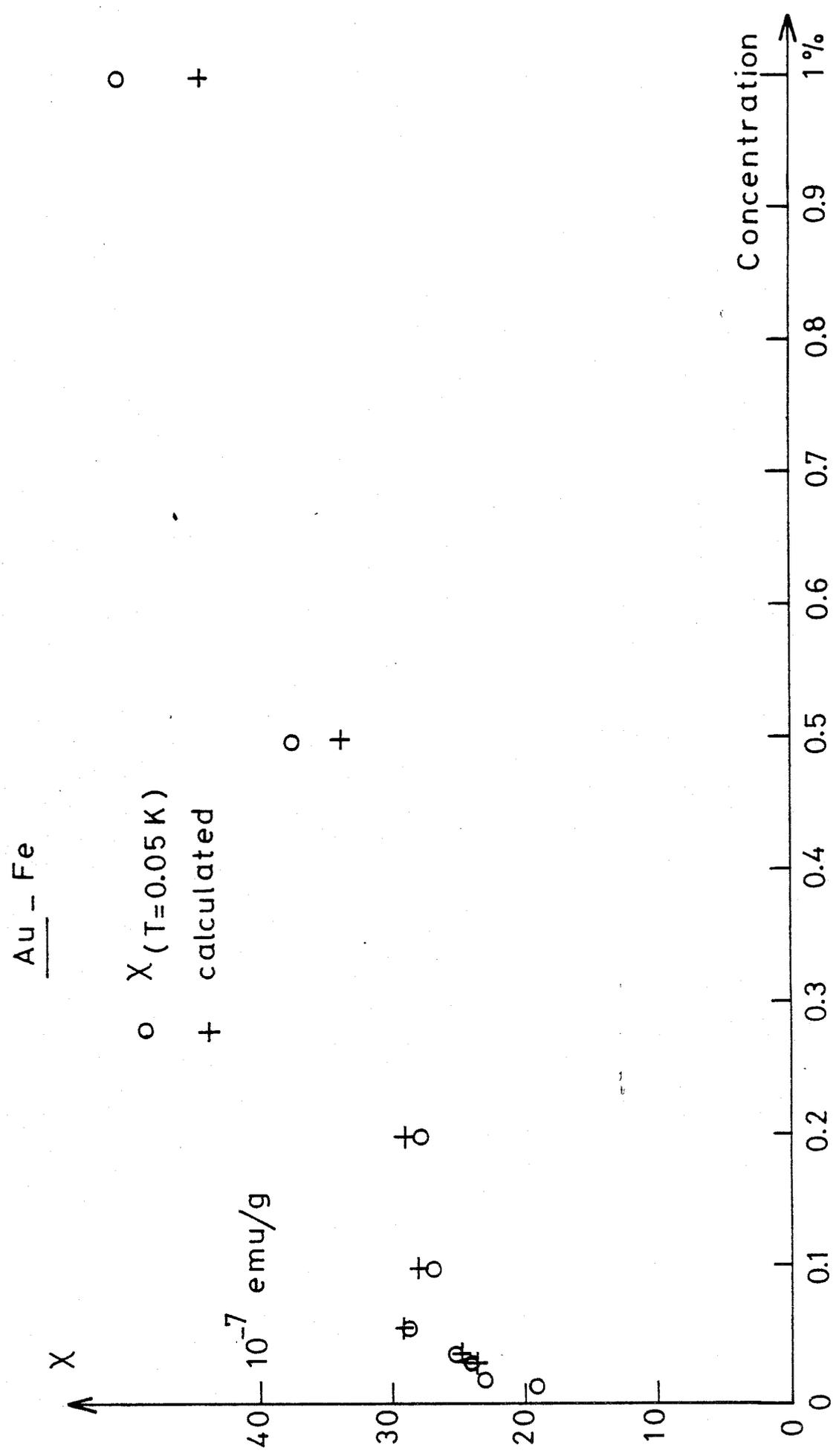


FIGURE 14

l'intervalle ($1 < \frac{T_M}{T_K} < 20$). On observe que χ chute de $\sim 22\%$ depuis la valeur indépendante de c , lorsque $\frac{T_M}{T_K}$ passe de 5 à 1. On peut aussi tester ce modèle simple sur les alliages Cu-Mn : Hirschkoff et al⁽³⁶⁾ ont mesuré la susceptibilité du Cu-Mn à 0,01 K, en-dessous de la température d'ordre et à une température suffisamment basse pour que le modèle s'applique ($T = T_K$). La susceptibilité indépendante de la concentration au-dessus de $c \approx 30$ ppm décroît au-dessous de cette concentration jusqu'à $c \approx 4$ ppm qui correspond à $T_M = T_K = 10$ mK. Ce comportement est en accord avec le modèle : la chute de susceptibilité commence bien au-dessus de la concentration critique. Dans le cas de l'alliage Au-Fe, la formule permet d'intégrer à la décroissance de susceptibilité liée à l'apparition de l'effet Kondo le fait que la température d'ordre n'est pas rigoureusement proportionnelle à c . Sur la figure 14, nous avons représenté la susceptibilité calculée des alliages Au-Fe en fonction de la concentration, en prenant $T_K = 0,46$ K, $\chi_K = \frac{c}{T_K}$, et les valeurs expérimentales de T_M . On observe un excellent accord avec l'expérience.

On est toutefois obligé de faire certaines réserves au sujet de ce calcul effectué dans un modèle d'Ising. On sait que le modèle d'Ising est excellent pour les alliages dilués, tant du point de vue qualitatif que quantitatif ; C'est pourquoi nous l'avons appliqué. On sait aussi que le modèle d'Heisenberg conduirait à une distribution $P(H)$ telle que $P(0) = 0$. Ceci implique que ce calcul n'aurait pas de sens pour les alliages concentrés, pour lesquels il n'y aurait pas d'impuretés dont le champ moléculaire serait inférieur à H_K . Cela n'empêcherait pas ce calcul d'être valable aux plus faibles concentrations car, quand T_M se rapproche de T_K il y a toujours des impuretés pour lesquelles le champ moléculaire est plus petit que H_K . Cela dépend essentiellement de la largeur du trou ($P(0) = 0$), s'il existe, par rapport à H_K .

II - 10 -- AIMANTATION EN CHAMPS FORTS ($H \sim 70$ kOe)

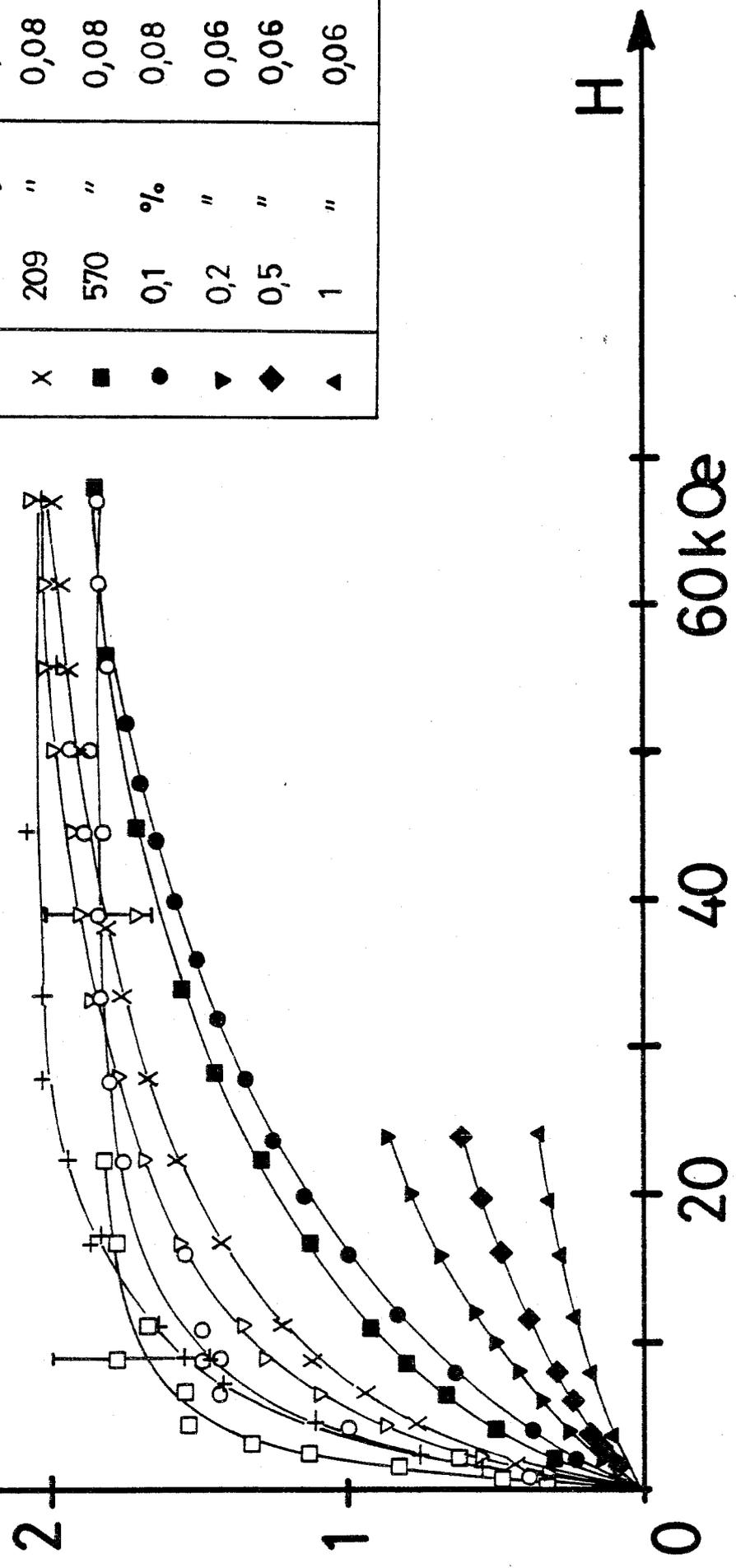
Réapparition du moment sur les impuretés non-magnétiques et effet des interactions :

L'application d'un champ intense à très basses températures permet de saturer l'aimantation des alliages les plus dilués ($c < 209$ at ppm). Sur la figure 15, nous avons reporté l'aimantation par atome de fer en fonction du champ appliqué à $T \sim 0,07$ K. L'échantillon contenant 31 at ppm de Fe semble être complètement saturé dans 10 kOe. Le champ H_K qui permet de faire réapparaître le moment sur une impureté non magnétique de susceptibilité χ_K est au minimum égal à 4,5 kOe si l'on écrit $\chi_K H_K = \mu_0 \approx 2 \mu_B$, en supposant que l'aimantation d'une impureté magnétique est proportionnelle au champ jusqu'à la saturation. Nous observons donc bien la réapparition du moment magnétique sur les impuretés non magnétiques, dans les alliages les plus dilués sous l'effet du champ. De plus, on constate que l'aimantation devient de plus en plus difficile à saturer lorsque la concentration augmente, comme dans Cu-Mn. En particulier l'alliage Au-Fe 0,02 % se sature dans un champ équivalent au champ de saturation d'un Cu-Mn 0,02 %⁽²⁴⁾, et il aurait la même température d'ordre si toutes les impuretés de fer étaient magnétiques. Ceci indique que dans les grands champs toutes les impuretés de fer sont magnétiques et qu'on retrouve les interactions de R. K. K. Y. habituelles entre impuretés.

L'aimantation à saturation des alliages contenant 77 at ppm et 113 at ppm est de $2,0 \pm 0,1 \mu_B$. Celle des alliages contenant 58 at ppm et 17 at ppm de fer semble plus faible, elle vaut $1,8 \pm 0,2 \mu_B$. L'imprécision sur cette saturation provient du fait que, pour obtenir l'aimantation due au fer, il faut retrancher de l'aimantation de l'alliage la contribution de la matrice qui est du même ordre de grandeur.

Au-Fe

M/C (μ_B/Fe at.)



	C	T
□	31 ppm	0,06 K
○	58 "	0,07 "
+	77 "	0,06 "
▽	112 "	0,06 "
x	209 "	0,08 "
■	570 "	0,08 "
●	0,1 %	0,08 "
▼	0,2 "	0,06 "
◆	0,5 "	0,06 "
▲	1 "	0,06 "

FIGURE 15

Dans le cas des alliages dilués et concentrés, l'aimantation à saturation n'est jamais atteinte même dans 70 kOe et à 0,06 K. L'aimantation d'alliages de concentrations comprises entre 0,5 % et 3 % ne dépasse pas $0,6 \mu_B$ à 0,06 K et dans 24 kOe.

L'aimantation de tous ces échantillons est très sensible aux traitements thermiques subis par l'échantillon et même aux recuits à la température ambiante : ainsi, l'aimantation d'un alliage à 0,5 % de Fer a augmenté d'un facteur 1.5 après vieillissement de quelques mois à la température ambiante. Un recuit de trois heures à 980° C suivi d'une trempe brutale a permis de retrouver l'état qu'il avait avant vieillissement. L'effet des recuits sur l'aimantation d'alliages Au-Fe avait déjà été observé par R. TOURNER⁽¹⁷⁾, il a été étudié plus systématiquement par DE MAYO⁽⁴¹⁾.

Dans tous les alliages dilués et concentrés ($c > 570$ at ppm), on observe l'existence d'une aimantation rémanente lorsque la température est inférieure à T_M . Cette aimantation rémanente existe aussi dans d'autres systèmes magnétiques comme Cu-Mn, Au-Mn, Au-Cr (43, 10, 37). Il semble que, bien qu'elle ne soit pas décrite par un modèle microscopique (à partir de la distribution $P(H)$ par exemple), cette aimantation rémanente soit une propriété intrinsèque des verres magnétiques. Nous étudierons plus particulièrement ces propriétés dans un autre article.

II - II -- C O N C L U S I O N

L'existence d'une aimantation rémanente et de phénomènes de trainage magnétique nous a permis d'expliquer les différences observées au-dessous de T_M , entre la susceptibilité réversible χ_{rev} , mesurée en champ faible et alternatif et la susceptibilité mesurée dans un champ plus élevé par une méthode statique. La susceptibilité réversible présente un pic pointu, qui est également observé si on mesure la susceptibilité sur une courbe de première aimantation, dans un champ très faible. Au contraire, si on mesure l'aimantation $M(h)$ obtenue après refroidissement dans un champ h la susceptibilité $\chi_{tot.} = \frac{M(h)}{h}$ est indépendante de la température au-dessous de T_M . Elle est la somme de la susceptibilité irréversible $\chi_{irr.}$ donnée par la variation $(\frac{d(ATR)}{dh})$ de l'A. T. R. acquise dans un faible champ h et qui varie linéairement avec la température, et de la susceptibilité réversible $\chi_{rev.}$; ce qui explique que la susceptibilité réversible $\chi_{rev.} = \chi_{total} - \chi_{irr.}$ augmente proportionnellement à la température jusqu'à $T = T_M$.

Le système Au-Fe a une température d'ordre T_M proportionnelle à la concentration tant que T_M dépasse la température de Kondo T_K ; puis, au-dessous de T_K cette température d'ordre décroît plus rapidement que la concentration. La concentration c_K pour laquelle $T_M = T_K$ sépare deux régions :

- Dans la région de concentrations $c > c_K$, la fraction d'impuretés magnétiques est probablement supérieure à 1/2; la susceptibilité à l'état d'ordre commence à décroître bien avant la concentration critique, car elle mesure en réalité la susceptibilité d'impuretés en faible champ moléculaire, qui ont toutes les chances de ne pas porter de moment. Une température d'ordre proportionnelle à c ne signifie pas nécessairement que toutes les impuretés sont magnétiques. Cette propriété peut être justifiée à partir du modèle de KLEIN et BROUT.

- Dans la région de concentrations $c < c_K$, la fraction d'impuretés non magnétiques dépasse la valeur 1/2. La température d'ordre décroît rapidement. Nous n'avons pas travaillé à concentration suffisamment faible pour observer une variation en c^2 comme dans l'alliage Cu-Fe. Nous avons pu évaluer la fraction d'impuretés magnétiques entre $\frac{c_K}{20}$ et c_K . Le magnétisme apparaît sur des sites particuliers pour lesquels l'environnement en atomes de fer est suffisant. Il n'y a pas de transition brutale : la fraction d'impuretés magnétiques varie de manière continue dans un large intervalle de concentrations. Il n'est pas facile de faire disparaître le magnétisme puisque même dans un alliage contenant 17 ppm de fer, 20 % des impuretés de fer sont encore magnétiques ; ce qui est très loin de l'effet à une impureté.

Nous avons tenu compte de l'existence d'impuretés non magnétiques dans les alliages dilués ($0,05 \% < c < 1 \%$) pour lesquels la température T_M est proportionnelle à c , afin de calculer leur susceptibilité à $T = 0$, dans un modèle d'ISING et à partir d'une distribution $P(H)$. Ce calcul redonne la susceptibilité d'un alliage magnétique lorsque $T_M \gg T_K$; il rend compte aussi de la chute de la susceptibilité mesurée à une température $T < T_K < T_M$. Cette chute de 22 % environ est observée entre $5 c_K$ et c_K dans les systèmes Au-Fe et Cu-Mn. Les valeurs calculées de $\chi(T = 0)$ à partir des valeurs expérimentales χ_K , T_K et T_M correspondent bien aux valeurs mesurées dans le cas de Au-Fe. Il apparaît donc possible de décrire la susceptibilité $\chi(T = 0)$ indépendante de la concentration, et sa chute au voisinage de c_K par une distribution $P(H)$ dont les impuretés en faible champ moléculaire seraient non magnétiques. Ce modèle reste limité dans l'application, en raison de l'utilisation d'un modèle d'ISING plutôt qu'un modèle d'HEISENBERG.

II - 12 -- REFERENCES

- (1) J.L. THOLENCE and R.F. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970).
- (2) A. BLANDIN and J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 20, 160 (1959).
- (3) W. MARSHALL, Phys. Rev. 118, 1520 (1960).
- (4) M.W. KLEIN and R. BROUT, Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
- (5) P.W. ANDERSON, Mat. Res. Bull. 5, 549 (1970) and B.R. COLES ref. 7 of this paper.
- (6) O. BETHOUX, J.A. CAREAGA, B. DREYFUS, K. GOBRECHT, J. SOULETIE, R. TOURNIER, J.J. VEYSSIE, and L. WEIL, in Proceedings of the Tenth International Conference on Low Temperature Physics, Moscow 1966, edited by M.P. Malkov (VINITI Publishing House, Moscow 1967) vol. 4, p. 292.
- (7) J. SOULETIE, thesis (Université de Grenoble, 1968) unpublished.
- (8) A. BLANDIN, Thesis (Université de Paris 1961) unpublished.
- (9) J. SOULETIE and R.F. TOURNIER, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969).
- (10) O.S. LUTES and J.L. SCHMIT, Phys. Rev. 134, A676 (1964).
- (11) B. DREYFUS, J. SOULETIE, J.L. THOLENCE and R.F. TOURNIER Journal of Appl. Physics 39, 846 (1968).
- (12) B. DREYFUS, J. SOULETIE, R.F. TOURNIER and L. WEIL, Compt. Rend. 259, 4266 (1964).
- (13) R.J. BORG, R. BOOTH, and C.E. VIOLET, Phys. Rev. Lett. 11, 464 (1963).
- (14) P.P. CRAIG and W.A. STEYERT, Phys. Rev. Lett. 13, 802 (1964).
- (15) V. GONSER, R.W. GRANT, C.J. MEECHAM, A.M. MUIR, and H. WIEDERSICH, J. Appl. Phys. 36, 2124 (1965).
- (16) C.E. VIOLET and R.J. BORG, Phys. Rev. 149, 560 (1966).
- (17) R.F. TOURNIER, thesis (Université de Grenoble, 1965), unpublished,
R.F. TOURNIER and Y. ISHIKAWA, Phys. Letters 11, 280 (1964).
- (18) J.L. THOLENCE and R. TOURNIER - J. Phys. Colloque C₁, 32, C1-211, (1971).
- (19) V. CANNELLA and J.A. MYDOSH, Phys. Rev. B 6, 4220 (1972).

- (20) V. CANNELLA and J.A. MYDOSH, preprint, Magn. Conf. (Denver) to be published.
- (21) J.A. MYDOSH, M.P. KAWATRA, J.I. BUDNICK, T.A. KITCHENS, and R.J. BORG, in Proceedings of the XI Conference on Low Temperature Physics (St. Andrews University, Scotland, 1969), Vol.2, p. 1324.
- (22) J. KONDO - Progr. Theoret. Phys. 32, 37 (1964).
- (23) Y. NAGAOKA, Phys. Rev. 138, A 1112 (1965)
- (24) J.A. CAREAGA, B. DREYFUS, R.F. TOURNIER and L. WEIL, 10th Int. Conf. on Low Temp. Phys. Moscow (1966)
J.A. CAREAGA, thèse 3e cycle (Université de Grenoble, 1967), unpublished.
- (25) J.W. LORAM, A.D.C. GRASSIE, and G.A. SWALLOW, Phys. Rev. B 2, 2760 (1970).
- (26) J.W. LORAM, T.E. WHALL, and P.J. FORD, Phys. Rev. B, 2, 857 (1970).
- (27) P.J. FORD, T.E. WHALL and J.W. LORAM, Phys. Rev. B, 2, 1547 (1970).
- (28) O. LABORDE and P. RADHAKRISHNA, Solid State Communications, 9, 701 (1971).
- (29) O. BETHOUX, J. FERRARI, B. CORNUT, Rev. Appl. Phys. 5, 865 (1970).
- (30) J. BLACHOT and J. PALLEAU, Analytica Chimica Acta 63, 241 (1973).
- (31) J. BOURRIERES and R.F. TOURNIER (1965) unpublished.
- (32) J.L. THOLENCE and R.F. TOURNIER, to be published.
- (33) V. CANNELLA, preprint, to be published.
- (34) J.L. THOLENCE and R.F. TOURNIER, to be published.
- (35) L. NEEL, Cours de Physique Théorique : Les Houches 1961 p. 412 (Presses Universitaires de France, Paris).
- (36) E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO and J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Phys. 5, 155 (1971).
- (37) PAUL A. BECK, Met. Trans. 2, 2015 (1971).
PAUL A. BECK, J. Less Common Metals, 28, 193 (1972)
PAUL A. BECK, in "Magnetism in Alloys", Editors J.T. Waber and P.A. Beck, TMS, AIME - 1972.

- (38) B. TISSIER and R.F. TOURNIER, Sol. State Comm. 11, 895 (1972)
- (39) C.M. HURD, J. Phys. Chem. Solids 28, 1145 (1967)
- (40) E.C. HIRSCHKOFF, M.R. SHANABARGER, O.G. SYMKO, and J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Physics 5, 545 (1971).
- (41) B. DeMAYO, to be published in Conference Proceedings of the 17th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials held in Chicago, 1971.
- (42) R.F. TOURNIER, to appear in the Proceedings of the 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys. Boulder, Colorado (1972).
- (43) O.S. LUTES and J.L. SCHMIT, Phys. Rev., 125, 433 (1962).

C H A P I T R E I I I

L'AIMANTATION REMANENTE D'UN VERRE MAGNETIQUE

III - I -- INTRODUCTION

Une aimantation rémanente est observée à basse température dans les alliages d'impuretés de transition dissoutes dans des matrices nobles. Cette propriété existe aussi bien dans des alliages concentrés ($c \sim 10 - 20 \%$) comme Ag-Mn, Cu-Mn, (1) (2) Au-Fe (3) (4) (5) que dans des alliages dilués ($c \sim 1 \%$) de Cu-Mn (6) (7) (8) Au-Cr, Au-Mn, Au-Fe (9) Beck (10) a appelé mictomagnétisme le comportement général observé dans ces alliages, dont nous rappelons quelques propriétés :

- Lorsque l'échantillon est refroidi dans un champ magnétique h , son aimantation devient indépendante de la température à basses températures.

- L'aimantation dans un champ h appliqué à basse température sur un échantillon dans l'état désaimanté, croît lorsque la température augmente ; elle passe par un maximum à la température T_M avant de diminuer aux températures élevées.

- Au-dessous de T_M , l'aimantation dépend de l'histoire thermique et magnétique de l'échantillon, elle dépend aussi du temps. Le terme de mictomagnétisme créé initialement pour désigner un mélange très complexe de propriétés ferromagnétiques et antiferromagnétiques est aussi utilisé actuellement (11) pour des alliages très dilués (~ 100 at. ppm, Cu-Fe (12), Cu-Mn (13)) qui présentent quelques-unes des propriétés irréversibles énoncées précédemment.

Le nom de verre magnétique a été donné (14) aux alliages dilués pour illustrer la notion d'arrangement désordonné et gelé à basses températures des moments magnétiques de l'alliage (15). Les propriétés des verres magnétiques, comme la chaleur spécifique $\frac{C_p}{c}$ et l'aimantation $\frac{M}{c}$ par impureté, peuvent se représenter par des fonctions uniques des variables réduites $\frac{H}{c}$ et $\frac{T}{c}$ (16) (17) (8).

Ce résultat est lié à la décroissance en $\frac{1}{r^3}$ de l'interaction de type R. K. K. Y. entre impuretés. SOULETTE et TOURNIER ⁽⁸⁾ ont montré que l'aimantation rémanente saturée σ_r des alliages Cu-Mn peut, elle aussi, se représenter par une fonction unique dans le diagramme $\frac{\sigma_r}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$ dans une large gamme de concentrations ($0,02\% < c < 2\%$) où l'alliage est un verre magnétique. Ce résultat suggère que l'aimantation rémanente est une propriété intrinsèque des verres magnétiques. Nous montrons ici que l'aimantation rémanente du système Au-Fe peut, elle aussi, se représenter dans un diagramme réduit dans la gamme de concentrations ($0,1\% < c < 1\%$) où ce système est un verre magnétique ⁽¹⁸⁾, et que cette aimantation rémanente apparaît au-dessous de la température d'ordre T_M qui marque le maximum de la susceptibilité réversible. Au contraire, l'aimantation rémanente d'alliages plus concentrés ne se représente plus par une loi unique dans un diagramme réduit. Il apparaît donc qu'un verre magnétique a des propriétés irréversibles bien caractéristiques et nous suggérons de réserver le nom d'alliages mictomagnétiques aux alliages concentrés dont les propriétés irréversibles plus complexes n'obéissent plus à des lois d'échelle.

Les propriétés irréversibles d'un verre magnétique ou d'un alliage mictomagnétique rappellent les propriétés des grains fins ferromagnétiques ⁽¹⁹⁾ ou antiferromagnétiques ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ décrites par NEEL. Un modèle de régions monodomaines ne faisant aucune hypothèse sur la formation de ces régions a été utilisé par TOURNIER ⁽³⁾ pour calculer la constante de Curie de Au-Fe 8 % uniquement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente. Nous nous proposons ici de préciser l'origine de la formation de régions monodomaines dans un verre magnétique, et de calculer les principaux paramètres de la division en monodomaines de tous nos alliages $0,1\% < c < 8\%$.

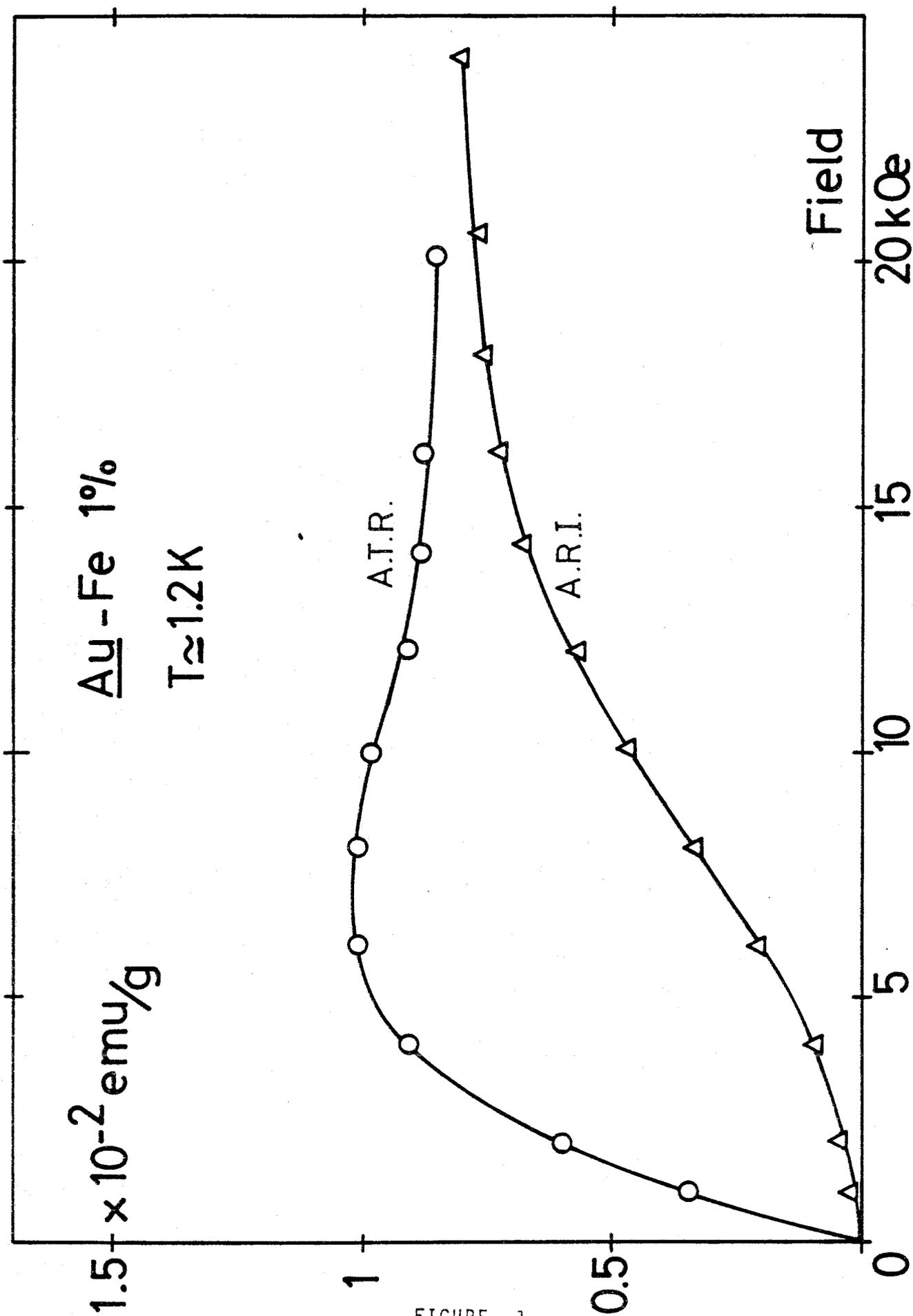


FIGURE 1

III - 2 -- DESCRIPTION DES PROPRIETES IRREVERSIBLES DE Au-Fe

Les propriétés irréversibles, caractérisées par l'existence d'un cycle d'hystérésis et d'une aimantation rémanente, sont observées dans les alliages Au-Fe de concentrations supérieures à 0,05 %. L'aimantation rémanente devient faible et n'est plus mesurable dans les alliages très dilués ($c < 0,05$ %) où une fraction importante ($> 1/2$) des impuretés sont non magnétiques à $T < T_K$ ⁽²²⁾. Nous nous proposons ici de décrire les propriétés irréversibles (aimantation rémanente isotherme : A.R.I., aimantation thermorémanente: A.T.R., trainage magnétique) observées dans les alliages de concentrations supérieures à 0,05 % ⁽²³⁾.

III-2-a -- ACQUISITION DE L'A.R.I. PAR APPLICATION D'UN CHAMP H, ET VARIATION THERMIQUE DE L'A.R.I.

Lorsque le champ appliqué à l'échantillon est très faible (~ 200 Oe pour Au-Fe_{0,5} % par exemple) l'aimantation acquise dans ce champ a un caractère réversible car l'aimantation rémanente isotherme observée après suppression de ce champ est nulle. Cela se traduit sur la figure 1 par une A.R.I. qui augmente très lentement lorsque le champ appliqué est faible (< 5 kOe). L'A.R.I. se sature lorsque le champ auquel a été soumis l'échantillon à une température donnée est suffisamment élevé. Ce champ de saturation H_M est proportionnel à la concentration pour les alliages dilués ($0,05$ % $< c < 1$ %). Il semble augmenter moins rapidement que la concentration pour les alliages plus concentrés. En effet, l'A.R.I. de Au-Fe₁ % est presque saturée dans 25 kOe à 1,2 K (voir figure 1) et celle d'un échantillon contenant 8 % de fer semble se saturer dans un champ comparable à 1,2 K (Tournier(3)). D'où une première caractéristique distinguant les alliages dilués des alliages concentrés.

L'A.R.I. saturée des alliages dilués ($c < 1$ %) est sensiblement proportionnelle à la concentration ; elle augmente plus rapidement que la concentration et, est très sensible aux traitements thermiques dans les alliages concentrés ($c > 1$ %).

Au-Fe 0,5%

A.R.I. saturée

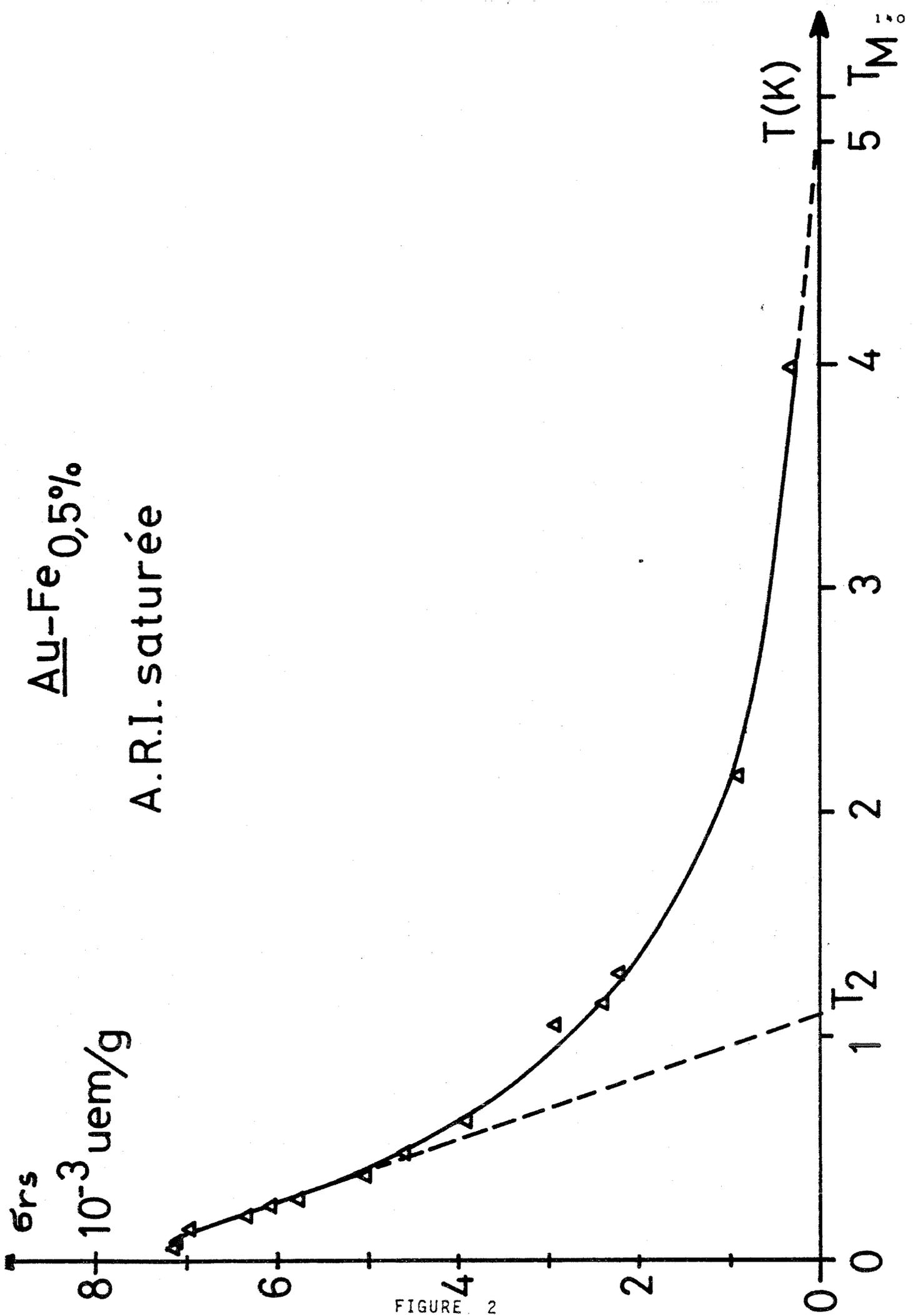
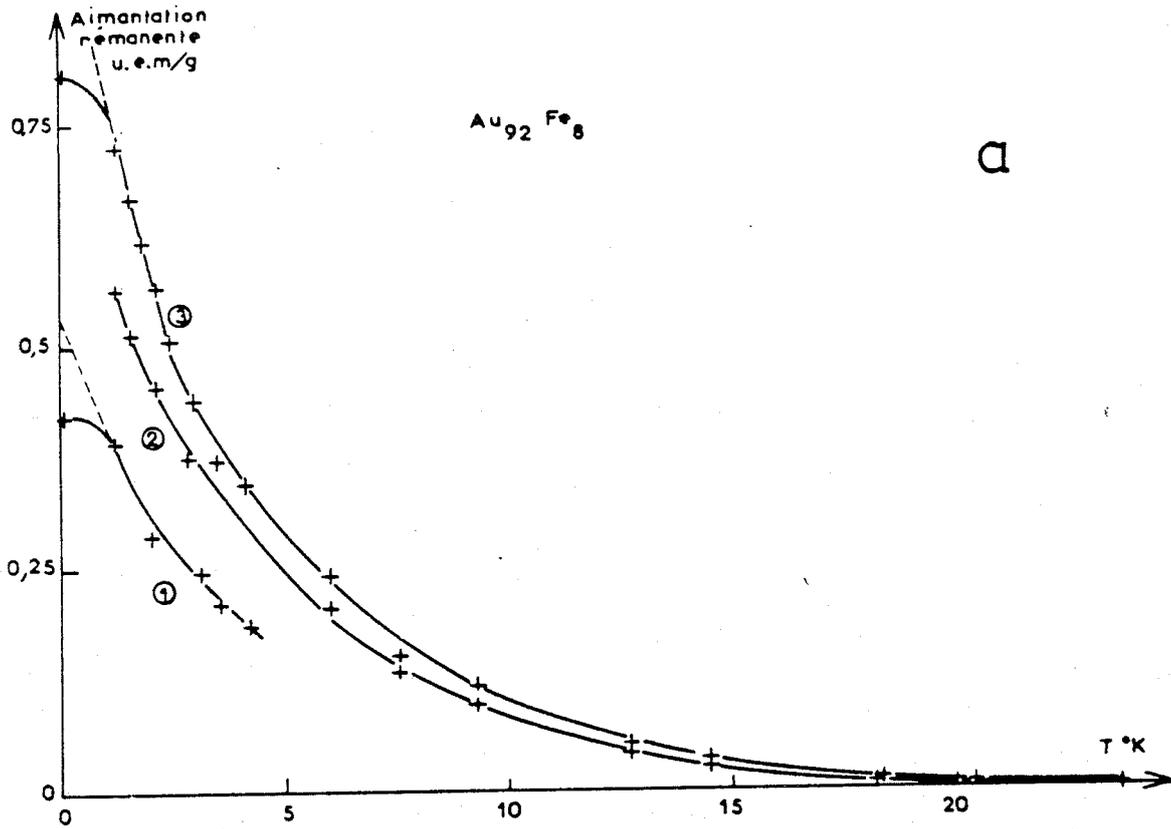


FIGURE 2



- Aimantation rémanente et traitements thermiques- $Au_{92}Fe_8$.

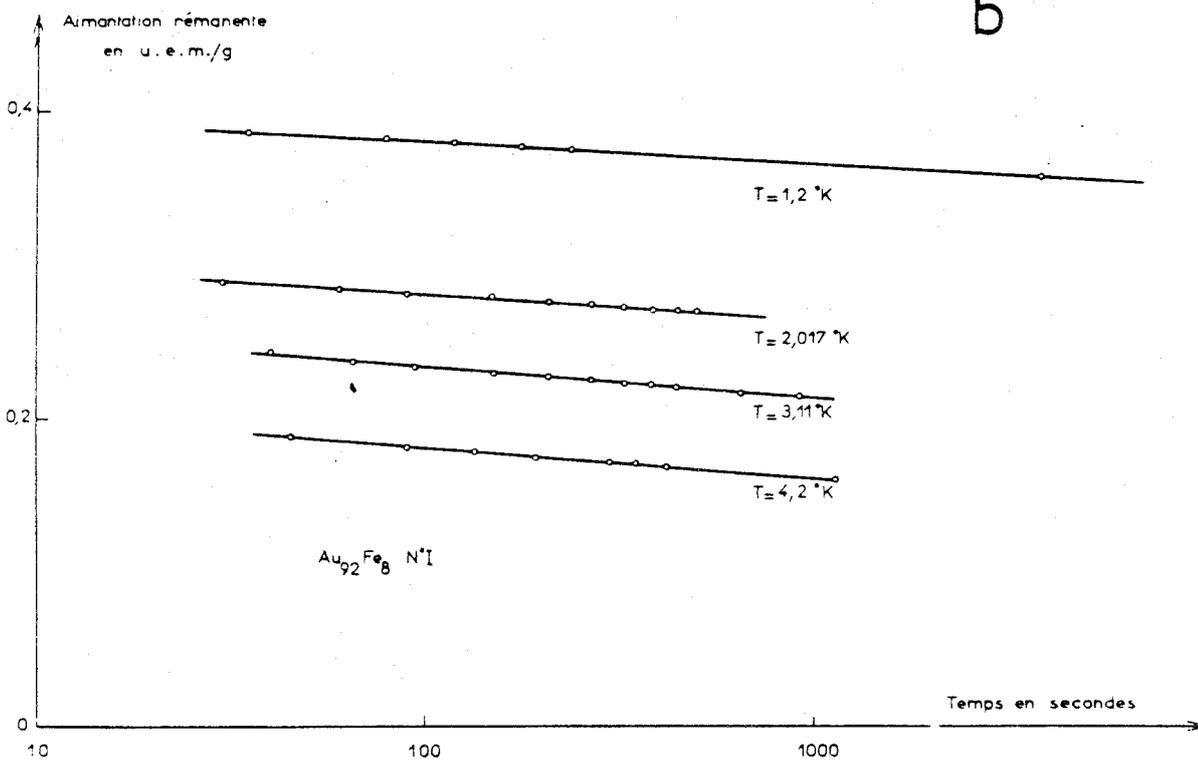


FIGURE 3 - réf. 3, 4

- Trainage magnétique en champ nul- $Au_{92}Fe_8$.

Au-Fe 3%

Trainage de la rémanente à 1,2 K

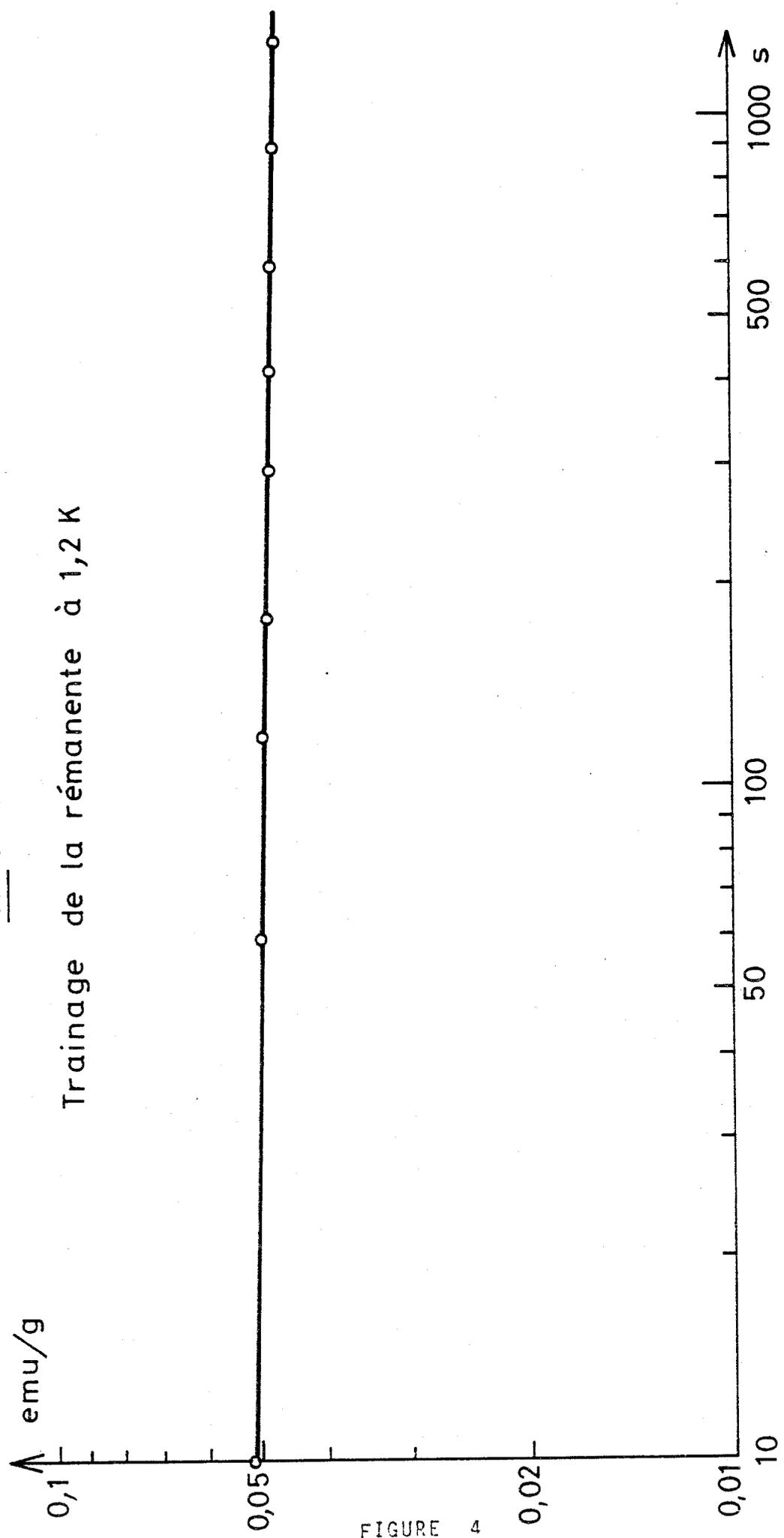


FIGURE 4

L'A.R.I. saturée des alliages dilués décroît rapidement lorsque la température augmente au-dessus de 0,05 K ; elle tend lentement vers zéro lorsque la température T tend vers T_M (voir figure 2). L'A.R.I. saturée d'un $\text{Au-Fe}_{0,3\%}$ varie peu avec la température à très basse température, puis décroît rapidement et s'annule aussi à $T = T_M$ (voir figure 3a). En raison du trainage magnétique, la courbe de variation thermique de l'A.R.I. dépend de la durée des mesures.

III-2-b -- TRAINAGE DE L'A.R.I.

L'aimantation rémanente isotherme saturée, étudiée à température fixe, décroît de manière logarithmique avec le temps (voir figure 3b, et figure 4)⁽³⁾⁽²³⁾. Le trainage de l'aimantation rémanente est plus difficile à étudier sur les alliages plus dilués et à très basses températures ($T \ll T_M$) car les températures inférieures à 1,2 K sont obtenues par désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique, et la température de l'ensemble sel-échantillon augmente très lentement au cours du temps.

III-2-c -- ACQUISITION DE L'A.T.R. - SUSCEPTIBILITE IRREVERSIBLE

L'aimantation thermorémanente représentée en fonction du champ H appliqué pendant le refroidissement depuis une température supérieure à T_M , jusqu'à une température $T < T_M$ est toujours supérieure à l'A.R.I. obtenue à cette température T , après avoir soumis l'échantillon au même champ H . En particulier, pour les faibles valeurs de H , l'A.R.I. est pratiquement nulle à très basse température, alors que l'A.T.R. croît proportionnellement au champ (voir figure 1).

Lorsque H augmente, l'A.T.R. (figures 1 et 5) passe généralement par un maximum très arrondi, puis atteint la valeur de l'A.R.I. saturée par valeurs décroissantes. ; Parfois, on observe des sauts (diminution très brutale) de l'A.T.R. obtenue après refroidissement dans un champ élevé. (voir figure 6, $\text{Au-Fe}_{0,1\%}$). Il apparaît donc que l'A.T.R. obtenue après refroidissement dans des champs

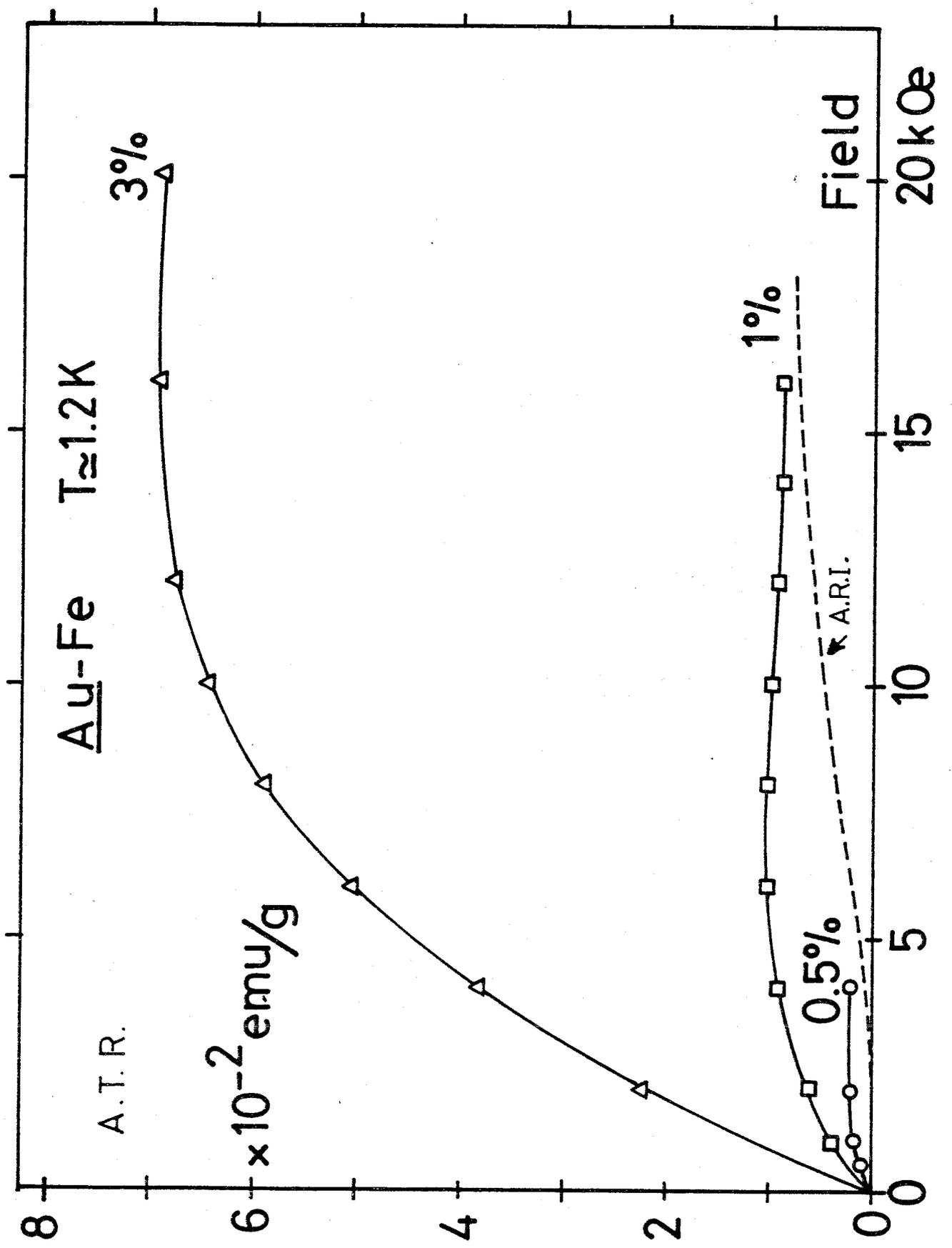


FIGURE 5

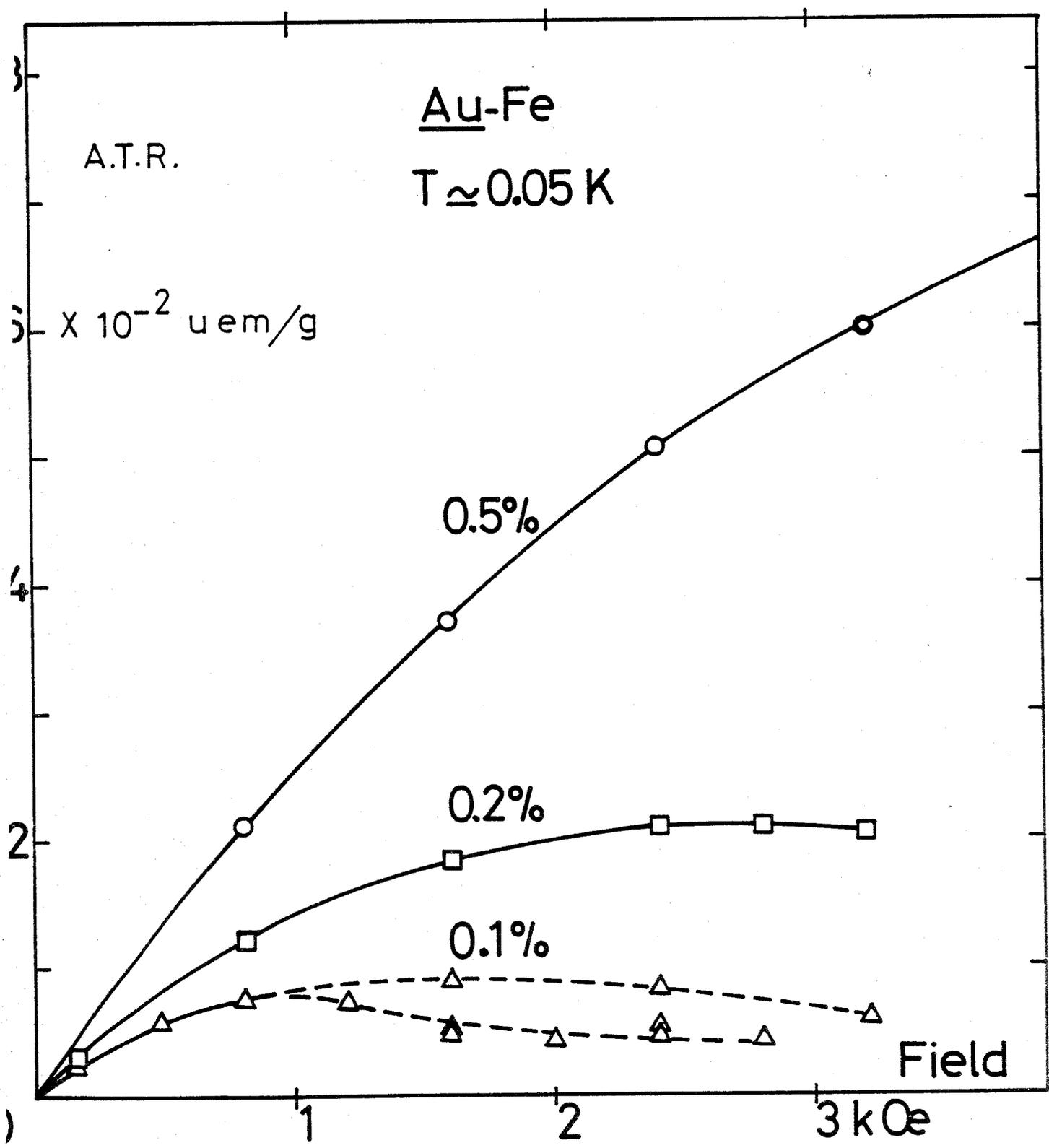


FIGURE 6

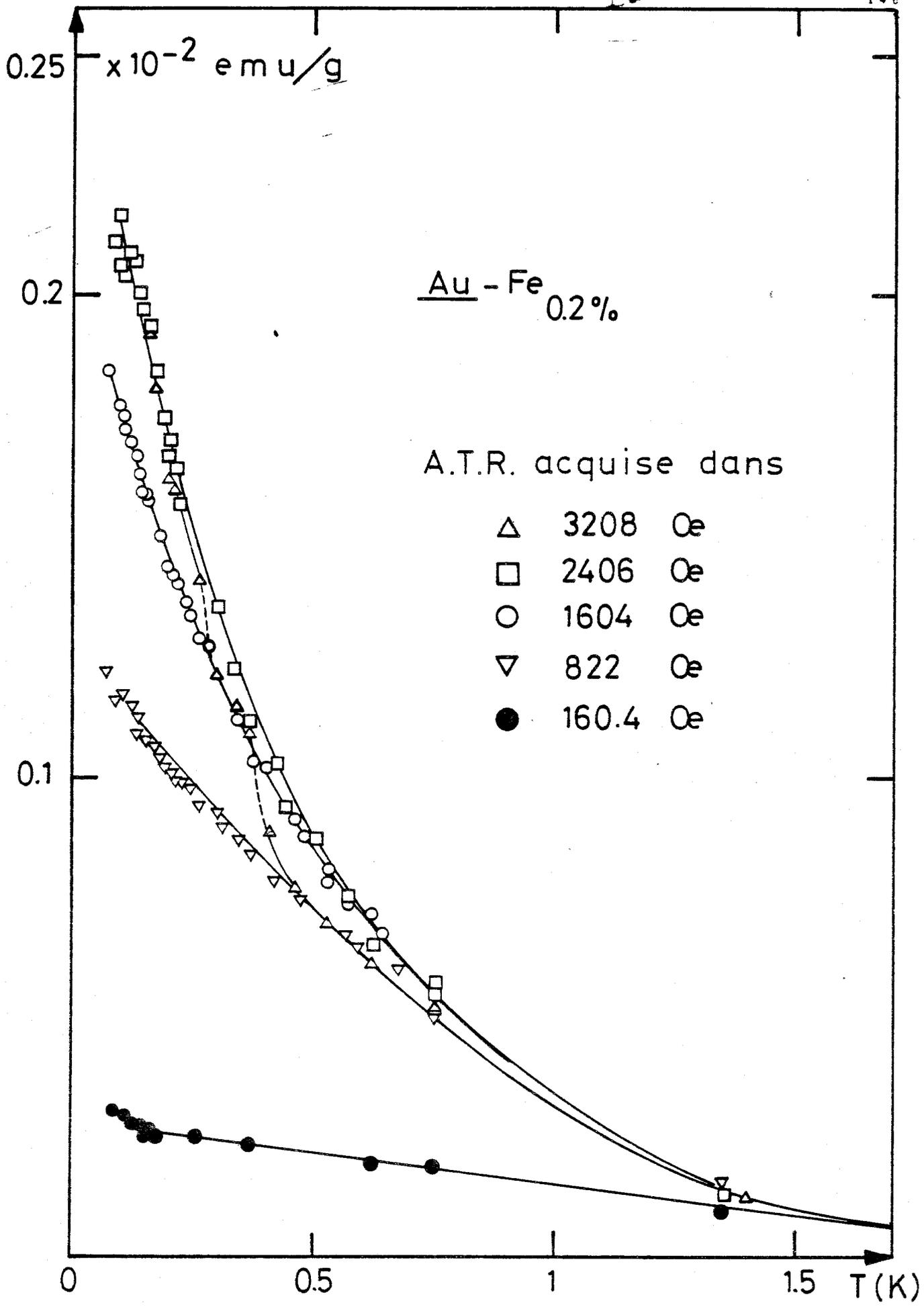


FIGURE 7

élevés est instable, et que sa valeur limite est la valeur de l'A.R.I. saturée. Le fait que l'A.T.R. se sature à la même valeur que l'A.R.I. à toute température inférieure à T_M indique bien que ces deux aimantations rémanentes ont la même origine.

L'A.T.R. acquise après refroidissement dans un faible champ magnétique décroît proportionnellement à la température lorsque la température augmente et elle s'annule pour $T = T_M$ (figure 7). On peut définir une susceptibilité irréversible par la pente de la courbe $A.T.R. = f(H)$ en champ faible, et une susceptibilité réversible donnée par la pente en champ faible de la courbe de première aimantation puisque l'A.R.I. acquise en faible champ est nulle. La somme de ces deux susceptibilités est indépendante de la température à $T < T_M$ et égale à la valeur maximale χ_M de la susceptibilité réversible à $T = T_M$. Le maximum pointu, que présente la susceptibilité réversible⁽²²⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ à T_M , indique l'apparition d'une susceptibilité irréversible qui augmente lorsque la température diminue au-dessous de T_M .

L'aimantation $M(h)$ mesurée après refroidissement dans un champ h , est proportionnelle au champ h lorsque h est très faible. Lorsqu'on fait le rapport $\left(\frac{M(h)}{h}\right)_{h \rightarrow 0}$ on obtient directement la susceptibilité "totale" de l'alliage égale à la somme de la susceptibilité réversible et de la susceptibilité irréversible. Cette susceptibilité totale a été obtenue pour des alliages très dilués de Cu-Fe et de Cu-Mn⁽¹²⁾⁽¹³⁾ par mesure de l'aimantation après refroidissement sous champ. Elle est indépendante de la température lorsque la température devient inférieure à la température d'ordre T_M .

III-2-d -- PROPRIETE FONDAMENTALE DE L'A.T.R. et de L'A.R.I. SATUREES D'UN VERRE MAGNETIQUE : REPRESENTATION UNIQUE DE $\frac{\sigma_r}{c}$ EN FONCTION DE $\frac{T}{c}$

Nous avons vu que l'A.R.I. et l'A.T.R. des alliages dilués ($0,05 < c < 1 \%$) ont la même valeur à saturation, et que cette valeur est sensiblement proportionnelle à la concentration. Elles s'annulent lorsque la température atteint la valeur T_M qui correspond au maximum de la susceptibilité initiale réversible, et qui est sensiblement proportionnelle à la concentration dans cette gamme de concentrations.

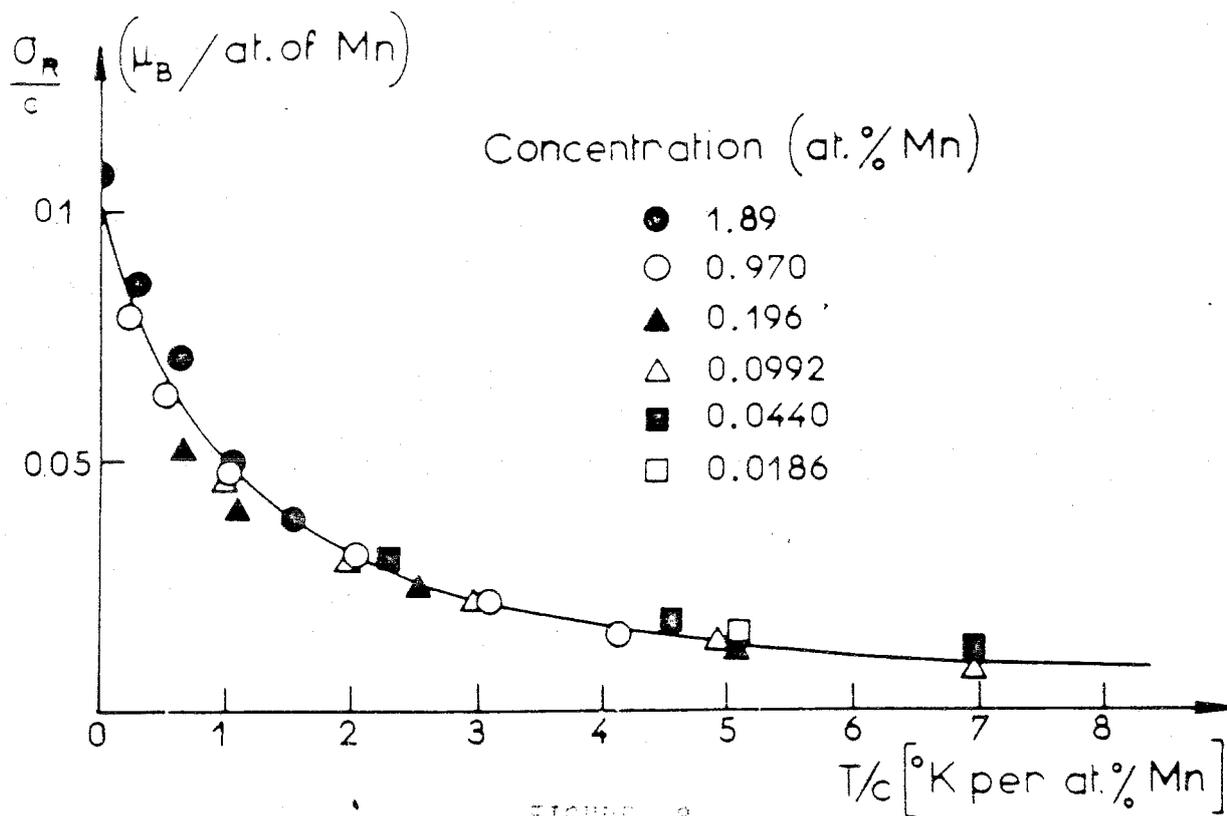
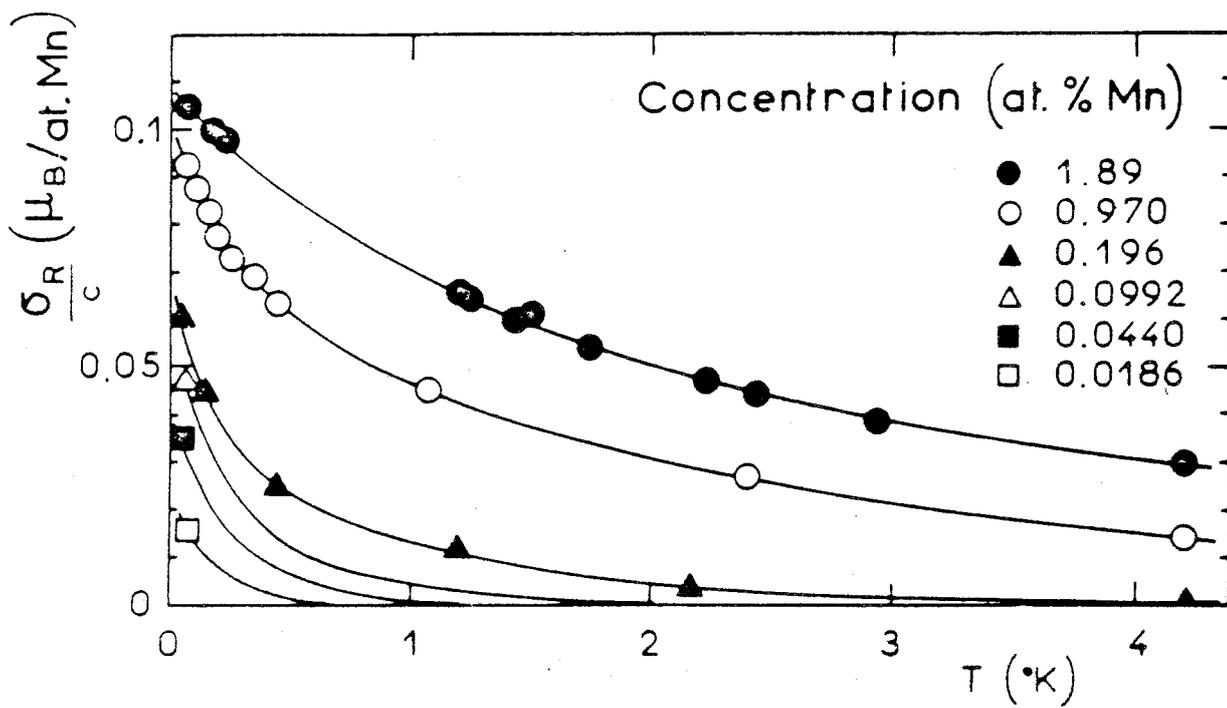


FIGURE 2

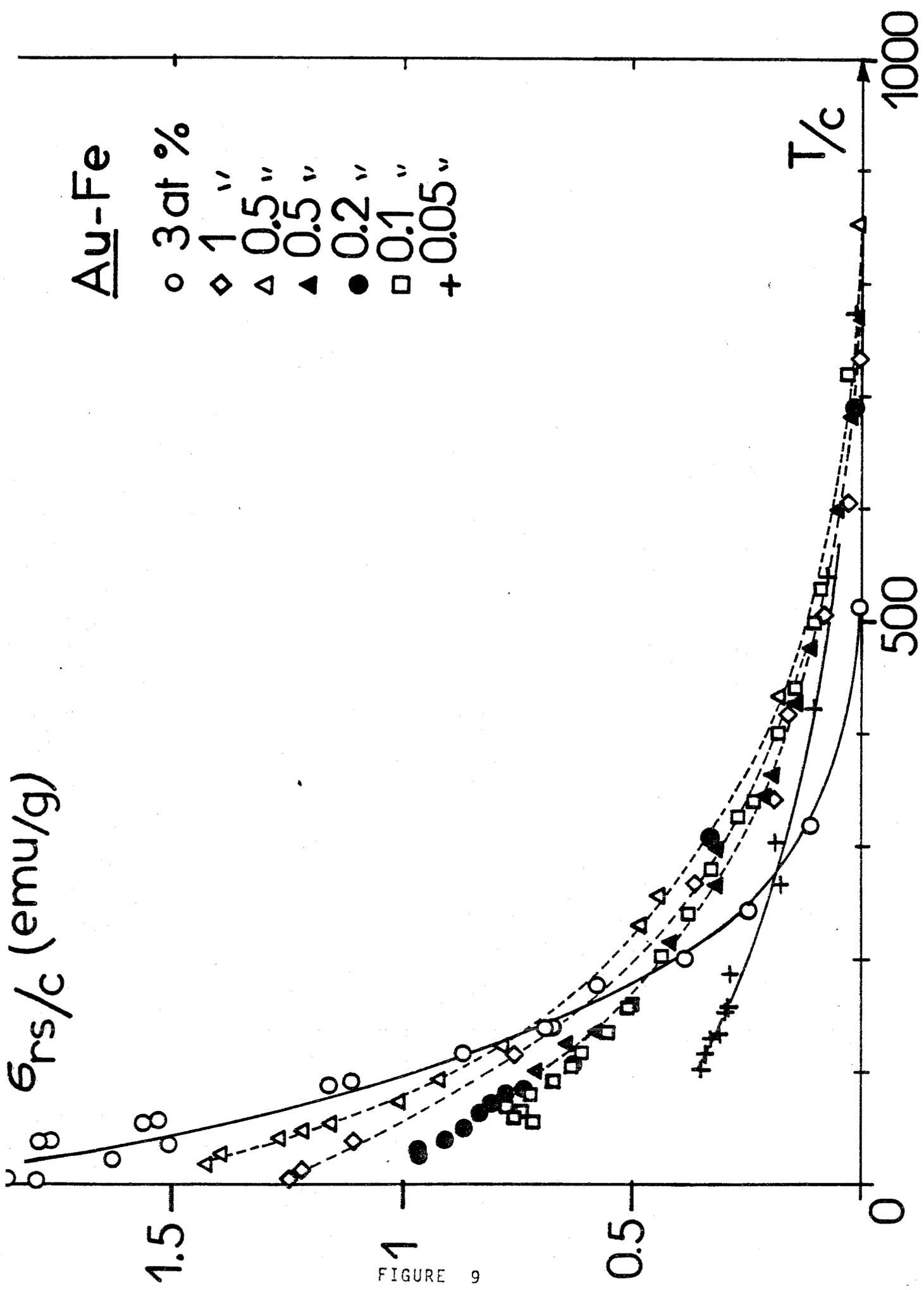
Dans un verre magnétique, la chaleur spécifique et l'aimantation totale par impureté suivent des lois d'échelle⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽⁸⁾, c'est-à-dire que ces quantités s'expriment par des fonctions uniques de $\frac{T}{c}$ et $\frac{h}{c}$. Dans le système Cu-Mn l'aimantation rémanente a été représentée avec succès dans le diagramme $\frac{\sigma_r}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$ (figure 8)⁽⁸⁾; ce qui suggère que l'aimantation rémanente est d'abord un phénomène intrinsèque au verre magnétique, et qu'elle ne saurait être liée uniquement à des phénomènes de ségrégation.

L'aimantation d'alliages Au-Fe dilués se représente, elle aussi, dans ce diagramme réduit entre 0,1 % et 1 % (voir figure 9). Il semble donc que cette loi soit tout à fait générale et qu'un verre magnétique soit un des rares systèmes non ferromagnétiques, pour lequel il est possible de prévoir la valeur de l'aimantation rémanente lorsque la concentration varie.

En-dessous de 0,1 %, la concentration en impuretés magnétiques est loin d'être égale à c ⁽²²⁾ à cause de l'effet Kondo⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. L'aimantation rémanente ne peut plus se représenter dans un diagramme aux coordonnées réduites. Le fait que l'aimantation rémanente d'un échantillon Au-Fe_{0,05 %} n'atteint en coordonnées réduites que la moitié de la valeur d'un Au-Fe_{1 %} semble indiquer que la moitié seulement des impuretés sont magnétiques dans Au-Fe_{0,05 %}. L'aimantation rémanente d'alliages plus dilués ($c < 0,05$ %) n'est plus mesurable; Elle s'écarte encore plus de la représentation en coordonnées réduites.

III-2-e -- PASSAGE AU MICTOMAGNETISME

L'aimantation rémanente saturée des alliages Au-Fe concentrés ($c > 1$ %) ne se place plus sur une courbe unique dans le diagramme réduit $\frac{\sigma_r}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$. $\left(\frac{\sigma_r}{c}\right)_{T \rightarrow 0}$ augmente d'un facteur 3 ou 4 lorsque la concentration passe de 1 % à 8 %⁽³⁾⁽²³⁾. Cet accroissement rapide de $\left(\frac{\sigma_r}{c}\right)_{T \rightarrow 0}$ indique la tendance au ferromagnétisme des alliages concentrés. Cette tendance est certainement accrue par des phénomènes de ségrégation, mais elle existerait même dans une bonne solution solide car les moments magnétiques de deux atomes de fer proches voisins sont couplés ferromagnétiquement. Nous pouvons préciser la distinction entre verre magnétique et mictoma-



Au-Fe

○ 3at %

◇ 1''

△ 0.5''

▲ 0.5''

● 0.2''

□ 0.1''

+ 0.05''

FIGURE 9

gnétisme, en disant que dans un verre magnétique les impuretés sont réparties au hasard, et que leurs moments sont orientés dans toutes les directions de l'espace. Les propriétés des verres magnétiques obéissent aux lois d'échelle. Au contraire, dans un alliage mictomagnétique, même si les impuretés sont réparties au hasard dans l'alliage, un grand nombre de moments ne sont pas orientés au hasard à cause des interactions de premiers voisins, soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques. On observe des propriétés qui traduisent un mélange de propriétés ferromagnétiques et antiferromagnétiques plus complexes que l'état "verre magnétique" et qui ne peuvent plus se représenter par des lois d'échelle.

III - 3 -- INTERPRETATION DANS UN MODELE DE MONODOMAINES

Les propriétés de l'aimantation rémanente observée dans les systèmes dilués comme Au-Fe et Cu-Mn rappellent les propriétés de grains fins antiferromagnétiques monodomaines qui ont été particulièrement étudiées par L. NEEL (21), et que nous rappelons brièvement :

III - 3 - a Rappels du modèle de grains fins (19) (20) (21)

1° Le moment magnétique résultant de la somme vectorielle des moments des atomes constituant le grain fin est bloqué à très basse température dans la direction du champ d'anisotropie H_a auquel il est soumis. Lorsque la température augmente, et devient supérieure à la température dite de blocage : T_b , ce moment M_g peut s'orienter librement ; il a un comportement superparamagnétique. On peut donc associer à un grain de moment M_g une énergie de blocage : $\frac{1}{2} M_g H_a$, et un temps de relaxation τ , qui varie exponentiellement avec la température. τ est très grand à $T < T_b$, il devient égal au temps de mesure pour $T = T_b$, et devient très petit dès que $T > T_b$.

$$\tau \text{ est de la forme : } \tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{M_g H_a}{k_B T}}$$

où : ν_0 est une fréquence caractéristique.

2° Au cours d'un refroidissement dans un champ \vec{h} depuis une température supérieure à T_b jusqu'à une température $T < T_b$, le moment M_{gb} (à $T = T_b$) du grain va se bloquer dans une des directions θ ou $\pi - \theta$ déterminées par la direction d'anisotropie uniaxiale faisant un angle θ par rapport au champ appliqué. Sa composante suivant la direction du champ \vec{h} est donnée par $M_\theta = M_{gb} \text{th}(a_b \cos \theta) \cos \theta$ où a_b est la variable de LANGEVIN égale à $\frac{M_{gb} h}{k_B T_b}$, à la température T_b . Pour une assemblée de grains identiques dont les directions d'anisotropie sont réparties au hasard, le moment moyen dans la direction du champ appliqué est :

$$\overline{M}_b = M_{gb} F(a_b) = M_{gb} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{th}(a_b \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta$$

Au-dessous de la température de blocage, ni le champ extérieur, ni l'agitation thermique ne sont capables d'écartier d'une manière appréciable les moments M_g de la direction qu'ils ont prise à T_b . Seule la valeur du moment peut évoluer avec la température. L'aimantation thermorémanente acquise après suppression du champ h est égale à :

$$ATR(T) = \overline{M_b} \times \frac{M_g(T)}{M_{gb}}$$

A $T = 0$, et lorsque h est très petit :

$$ATR(T=0) = \overline{M_b} \times \frac{M_g(0)}{M_{gb}} = M_g(0) \times \frac{M_{gb} h}{3 k_B T_b}$$

A $T = 0$, et lorsque $M_{gb} h \gg 3 k_B T_b$

$$ATR(T=0) = \frac{1}{2} M_g(0)$$

3°) Dans le cas d'une assemblée de grains ayant des moments résultants, et des températures de blocage différentes, il est possible de représenter cette assemblée par une distribution dans le plan (M_g, H_a) où chaque grain de moment M_g et de champ d'anisotropie H_a est représenté par un point. Les grains de même température de blocage T_b se situent sur l'hyperbole :

$$M_g H_a = (Q + \ln \tau_m) 2 k_B T_b$$

où Q est une quantité sensiblement constante dans l'intervalle de température où nous observons l'aimantation rémanente.

τ_m est la durée de la mesure.

Lors d'un refroidissement dans un champ h jusqu'à une température T , tous les grains dont la température de blocage T_b est supérieure à T participent à l'aimantation thermorémanente acquise à la température T après suppression du champ h .

L'aimantation rémanente acquise après la suppression d'un champ h appliqué à $T = 0$ est due aux grains dont le champ d'anisotropie est inférieur à h .

III-3-b -- APPLICATION AU TRAINAGE MAGNETIQUE

Il existe une relation étroite entre la diminution de l'aimantation rémanente produite par un recuit et la diminution produite par le temps⁽¹⁹⁾. Cette relation, à une température donnée, s'écrit :

$$\left(\frac{\left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial T} \right)}{\left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \ln t} \right)} \right)_T \approx \frac{Q + \ln \tau_m}{T}$$

si l'on admet que la variation de l'aimantation spontanée de Mg avec la température est très faible à la température T considérée.

Cette relation permet de calculer la quantité Q dans le cas des alliages Au-Fe. Avec $\tau_m \approx 100$ s durée moyenne d'une mesure, on obtient $Q \approx 15$ pour Au-Fe₈ % et $Q \approx 10$ pour Au-Fe₃ % à $T = 1,2$ K. Ces valeurs sont plus faibles que dans le cas de grains fins ferromagnétiques où $Q \approx 22$.

La valeur de Q déterminée pour Au-Fe₈ % est certainement plus correcte car la température $T = 1,2$ K considérée est très inférieure à $T_M \approx 28$ K ; on peut bien considérer que la variation de l'aimantation spontanée est faible, et que la formule précédente est applicable. Dans les alliages plus dilués, où le rapport $\frac{T}{T_M}$ augmente, les valeurs de Q calculées à partir de cette formule où l'on ne tient pas compte de la variation thermique de l'aimantation spontanée peuvent être trop faibles.

III-3-c -- MODELE DE REGIONS MONODOMAINES DANS UN VERRE MAGNETIQUE

Nous supposons que l'alliage est une solution solide parfaitement désordonnée, et que l'orientation des moments des impuretés résulte d'un tirage au sort. Dans un modèle d'Ising, cela signifie qu'en un site déterminé, les orientations positive et négative d'un moment sont équiprobables. Le modèle que nous allons utiliser n'est donc applicable qu'aux alliages dilués, c'est-à-dire lorsque la probabilité qu'a une impureté d'avoir des premiers voisins est faible. Nous admettons aussi que l'alliage minimise sponta-

nément son énergie en se divisant en domaines sensiblement indépendants, à cause de l'intervention d'une énergie d'anisotropie uniaxiale qui n'a pas été prise en compte dans le calcul des propriétés microscopiques des systèmes dilués.

Au zéro absolu, l'alliage est composé de régions monodomaines contenant chacune en moyenne n impuretés. Dans un modèle d'Ising les moments à l'intérieur d'une région sont soit parallèles, soit antiparallèles. Chaque région porte un moment magnétique M_{g0} résultant du fait que le nombre n^+ de moments positifs n'est pas forcément égal au nombre n^- de moments négatifs : $M_{g0} = \mu_0(n^+ - n^-)$. Si l'on admet une répartition de Gauss pour la valeur du moment résultant M_{g0} d'une région, le carré moyen : $\overline{M_{g0}^2}$ de ce moment est égal à $n \mu_0^2$ et la valeur moyenne de la valeur absolue du moment résultant est $\sqrt{\frac{2n}{\pi}} \mu_0$ (21).

Le moment résultant M_{g0} d'une région a deux orientations possibles sur l'axe d'anisotropie de la région. Lorsque l'aimantation rémanente d'un tel système est saturée chaque moment M_{g0} est dans la direction θ ou $\pi - \theta$ la plus proche de la direction du champ qui a été appliqué. (θ : est l'angle formé par l'axe d'anisotropie uniaxiale d'une région et la direction du champ). Dans ce cas, l'aimantation rémanente saturée σ_{rs} à $T = 0$, est égale à la demi-somme des moments résultants :

$$\sigma_{rs} (\text{uem/g})_{T=0} = \frac{N_0}{2} \sqrt{\frac{2n}{\pi}} \mu_0$$

où $N_0 = \frac{N c}{M \times n}$ = nombre de régions contenant n impuretés par gramme.

avec N = nombre d'avogadro

M = masse de la mole d'alliage en grammes

n = nombre moyen d'impuretés par région.

L'aimantation à saturation acquise lorsque toutes les impuretés sont alignées dans le champ extérieur est donnée par :

$$\sigma_s (\text{uem/g}) = N_0 \times n \times \mu_0$$

Ces deux relations permettent de déterminer n à partir de l'aimantation rémanente et de l'aimantation à saturation. La valeur calculée de σ_s est imprécise, car μ_0 le moment d'une impureté est mal connu : l'aimantation saturée d'alliages très dilués donne $\mu_0 = 2 \mu_B$ ⁽²²⁾, alors que des mesures d'aimantation faites sur des alliages très concentrés ($c \sim 30$ at % de fer) donnent $\mu_0 = 2,9 \mu_B$ ⁽²⁸⁾. Nous prendrons $\mu_0 = 2 \mu_B$, conscients cependant que cette valeur peut être un peu faible. La constante de Curie qu'auraient ces régions dans l'état superparamagnétique est donnée par :

$$C(\text{uem/g}) = \frac{N_0 n \mu_0^2}{3k_B} = \frac{2 \pi \epsilon r_s^2}{N_0 3k_B} = \frac{N_c}{M} \frac{\mu_0^2}{3k_B}$$

elle correspond, au facteur $\left(\frac{\mu_0}{\mu_{\text{eff}}}\right)^2$ près, à la constante de Curie de $\frac{N_c}{M}$ impuretés paramagnétiques.

Nous résumons dans le tableau 1 les grandeurs mesurées ou calculées dans ce modèle :

TABLEAU 1

Au-Fe concentration at %	$\sigma_s(\text{uem/g})$ calculée avec $\mu_0 = 2 \mu_B$	σ_r mesurée (uem/g) T→0	$n = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_r}\right)^2$	C calculée (uem/g)	C expériment. (uem/g)
0,1	$5,7 \times 10^{-2}$	1×10^{-3}	512	$2,54 \times 10^{-6}$	$7,33 \times 10^{-6}$
0,2	$11,4 \times 10^{-2}$	2×10^{-3}	512	$5,1 \times 10^{-6}$	15×10^{-6}
0,5	$28,4 \times 10^{-2}$	6×10^{-3}	355	$12,7 \times 10^{-6}$	46×10^{-6}
1	$56,7 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-3}$	330	$2,5 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-5}$
3	170×10^{-2}	7×10^{-2}	94	$7,6 \times 10^{-5}$	33×10^{-5}
8	454×10^{-2}	0,5	13,2	$20,3 \times 10^{-5}$	300×10^{-5}

Nous constatons que pour les alliages dilués ($0,1 \% < c < 1 \%$) le nombre n d'impuretés par région est à peu près constant, et que la constante de Curie mesurée à $T > T_M$ quand les impuretés sont indépendantes correspond sensiblement à la constante de Curie calculée pour des régions superparamagnétiques au facteur $\left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_0}\right)^2 \approx 2,4$ près.

Dans les alliages concentrés ($c > 1 \%$) l'écart entre la constante de Curie expérimentale et la valeur calculée est attribué à la présence d'amas ferromagnétiques qui accroissent la rémanente et la constante de Curie expérimentale. Le modèle aléatoire ne s'applique pas aux alliages concentrés ($c > 1 \%$) d'Au-Fe.

L'application du même modèle à Cu-Mn dont l'aimantation rémanente est représentée par une courbe unique ⁽⁸⁾ dans le diagramme réduit $\frac{\sigma_r}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$ lorsque c varie de $0,02 \%$ à 2% , conduit à des résultats similaires : (voir figure 8)

$$\text{avec : } \mu_0 = 4 \mu_B / M_n \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_{rs}}{c} = 0,1 \mu_B / M_n, \quad \frac{\sigma_{rs}}{\sigma_s} = \frac{1}{40}$$

ce qui donne une valeur $n \approx 255$ indépendante de la concentration.

III - 3 - d Origine possible de l'énergie d'anisotropie

Le succès de ce modèle dans le cas des alliages dilués (verres magnétiques) suggère qu'une énergie d'anisotropie uniaxiale bloque le moment résultant des régions monodomaines dans une direction privilégiée. Comme l'aimantation rémanente s'intègre bien aux lois d'échelle résultant de l'interaction de R. K. K. Y. en $\frac{1}{r^3}$, nous suggérons que cette anisotropie a pour origine l'interaction dipolaire qui varie elle aussi en $\frac{1}{r^3}$. Un atome O dans une sphère de rayon r subit de la part des impuretés extérieures à la sphère un champ moléculaire dont la distribution est une gaussienne de largeur $\delta_r = \frac{\Delta}{2,5} \left(\frac{R_c}{r}\right)^3$ où Δ est la largeur de la distribution du champ moléculaire au site de l'impureté, $\frac{\Delta}{2,5}$ est la largeur de la gaussienne du champ moléculaire dû aux impuretés extérieures à la sphère de corrélation de KLEIN et BROUT de rayon:

$$R_c = 0,514 c^{-\frac{1}{3}} d$$

L'impureté 0 considérée subit de la part des impuretés contenues dans la sphère de rayon r un champ dipolaire H_d dont la largeur de la distribution $P(H_d)$ est à peu près égale à $S_d = \frac{\Delta}{a}$; où a est le rapport moyen des amplitudes entre l'interaction de RUDERMAN-KITTEL et l'interaction dipolaire. L'impureté 0 noyée dans la sphère de rayon r va ressentir de la part des impuretés contenues dans la sphère un champ dipolaire supérieur au champ de RUDERMAN-KITTEL exercé par les impuretés extérieures à cette sphère dès que r est plus grand que la valeur donnée par : $\frac{\Delta}{a} = \frac{\Delta}{2,5} \left(\frac{R_c}{r}\right)^3$

$$\text{où } \left(\frac{r}{R_c}\right)^3 \gg \frac{a}{2,5}$$

Ceci se produira dès que la sphère contiendra un nombre d'impuretés supérieur à :

$$n = a \times \frac{2,27}{2,5} \approx a$$

Dans le cas de Cu-Mn, le rapport entre l'énergie de R. K. K. Y. déduite de la chaleur spécifique ⁽¹⁷⁾ et l'énergie dipolaire correspond à 300 ce qui est en bon accord avec la valeur $n \approx a$ que nous obtenons. Le moment d'une région contenant en moyenne n impuretés s'oriente spontanément dans la direction d'anisotropie à basse température, indépendamment du reste de l'alliage.

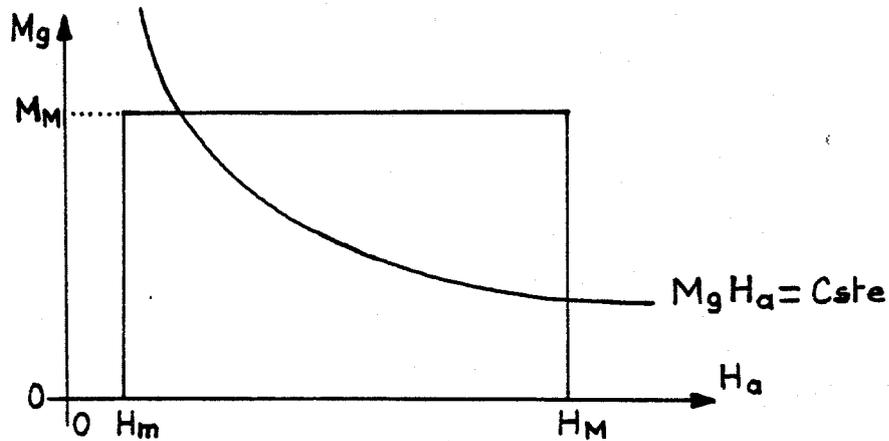
Une autre possibilité d'interprétation du phénomène serait l'existence éventuelle d'une anisotropie de l'interaction de R.K.K.Y.

III-3-e -- VARIATION THERMIQUE DE L'AIMANTATION REMANENTE

1°) Distribution des moments M_g des régions

Dans ce modèle, nous admettons que le moment magnétique d'une région peut être compris entre 0 et une valeur maximale : M_M , sans faire d'hypothèse sur l'origine de ces régions. L'aimantation rémanente isotherme acquise dans un champ faible à très basse température $T \ll T_M$ est nulle. Ceci indique que le champ d'anisotropie H_a est supérieur à une valeur minimale H_m . Nous admettrons qu'il est compris entre H_m et une valeur maximale H_M . Dans le plan (M_g, H_a) les domaines de même énergie de blocage sont représentés par des points

situés sur l'hyperbole $M_g = \frac{40 kT\epsilon}{H_a}$. Ceux dont l'énergie de blocage est supérieure sont à droite de l'hyperbole, ceux dont l'énergie de blocage est inférieure sont situés à gauche (19).



En l'absence de données sur les distributions $P(M_g)$ et $P(H_a)$ du moment magnétique et du champ d'anisotropie des régions, nous supposons que les variables M_g et H_a sont indépendantes, et que $P(M_g)$ et $P(H_a)$ sont des distributions uniformes, à l'intérieur des intervalles précédemment définis.

$$P(M_g) = \frac{1}{M_M} \text{ et } P(H_a) = \frac{1}{H_M - H_m}$$

A $T = 0$, l'aimantation rémanente isotherme saturée est donnée par la moitié de la somme des moments M_g de toutes les régions représentées dans le rectangle compris entre 0 et M_M et H_m et H_M . La valeur moyenne de la composante \vec{M}_g suivant l'axe du champ est $M_{gz} = \frac{1}{2} M_g$. (Dans l'état désaimanté, cette composante est nulle).

L'aimantation rémanente saturée est donc

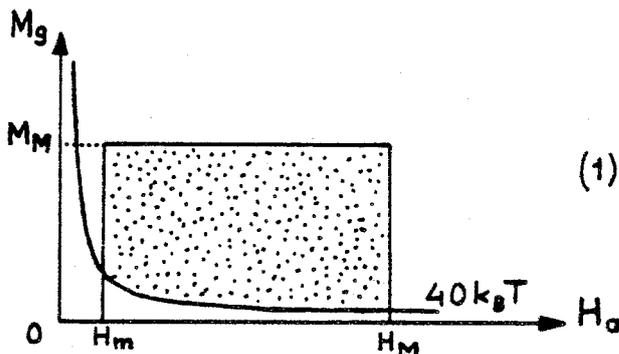
$$\begin{aligned} \sigma_{rs} &= \frac{1}{2} N_0 \int_{H_m}^{H_M} \int_0^{M_M} M_g P(M_g) P(H_a) dM_g dH_a \\ &= \frac{1}{4} N_0 M_M \end{aligned}$$

où N_0 = nombre de régions
(par gramme par exemple)

2°) Variation thermique de l'aimantation rémanente saturée

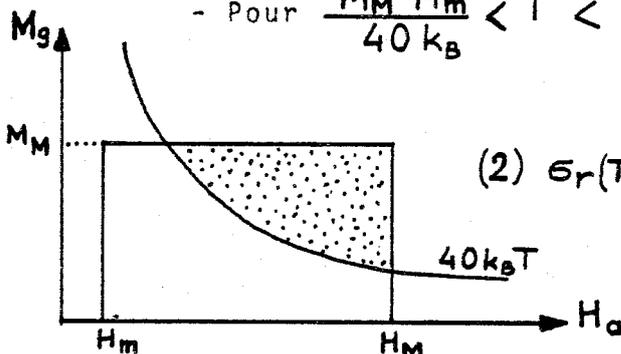
Lorsque la température augmente, toutes les régions dont la température de blocage est inférieure à la température T ne participent plus à l'aimantation rémanente.

- A très basse température : $0 < T < \frac{M_M H_m}{40 k_B}$



$$(1) \sigma_r(T) = \frac{1}{4} N_0 \left(M_M - \frac{(40 k_B T)^2}{M_M H_m H_M} \right)$$

- Pour $\frac{M_M H_m}{40 k_B} < T < \frac{M_M H_M}{40 k_B}$



$$(2) \sigma_r(T) = \frac{1}{4} N_0 \left(M_M + \frac{H_m M_M}{H_M - H_m} - \frac{80 k_B T}{H_M - H_m} + \frac{(40 k_B T)^2}{H_m (H_M - H_m) M_M} \right)$$

Expérimentalement on observe que la valeur H_m (au-dessous de laquelle l'aimantation $M(H)$ est réversible) varie proportionnellement à la concentration. La température $T_1 = \frac{M_M H_m}{40 k_B}$ doit donc augmenter lorsque la concentration augmente si $M_M = \text{cte}$. T_1 est supérieure à 0,05 K lorsque la concentration est élevée. On observe dans Au-Fe_8 une aimantation rémanente qui est presque constante à très basse température (équation (1)) avant de décroître rapidement lorsque la température augmente (équation 2). T_1 doit être inférieure à 0,05 K pour les alliages les plus dilués où l'on observe une décroissance linéaire de l'aimantation rémanente saturée dès les plus basses températures (équation 2).

La pente de la partie rectiligne de la décroissance de σ_r à très basse température est égale à :

$$\frac{-20 N_0 k_B}{(H_M - H_m)} \sim \frac{-20 N_0 k_B}{H_M} \quad \text{si } H_m \ll H_M$$

et permet de

calculer N_0 = nombre de régions, si H_M est connu.

L'extrapolation de cette droite jusqu'à l'axe des températures donne à l'intersection, une valeur T_2

$$T_2 = \frac{M_M(H_M - H_m) + 40 k_B T_1}{80 k_B}$$

avec $T_1 = \frac{M_M H_m}{40 k_B}$ et $T_M = \frac{M_M H_M}{40 k_B}$

on obtient

$$T_2 = \frac{T_M}{2}$$

Dans la pratique T_2 est inférieure à $\frac{T_M}{2}$ où T_M est la température à laquelle l'aimantation rémanente s'annule (le rapport $\frac{T_M}{T_2}$ varie de 3 à 6 lorsque la concentration passe de 0,1 % at à 1 at %). Ceci indique que la densité de régions n'est certainement pas constante comme nous l'avons supposé, mais qu'elle diminue lorsque M_g (ou H_a ou $M_g H_a$) augmente. Une distribution gaussienne des moments M_g (tels que nous les avons définis précédemment) donnerait un meilleur accord avec l'expérience.

3°) Détermination de H_M , M_M , ET DE LA CONSTANTE DE CURIE

Si H_M est connu, on peut déduire M_M de $80 k T_2 = M_M H_M$ ou de $40 k T_M = M_M H_M$.

H_M est le champ qui permet de saturer l'aimantation rémanente isotherme au zéro absolu ; on l'obtient directement à partir des courbes $\sigma_r(H)_{T \rightarrow 0}$. On peut aussi l'obtenir à partir du champ inverse H_r qu'il faut appliquer pour annuler l'A.R.I. saturée. Dans notre modèle, ce champ qui doit faire tourner de π la moitié des moments magnétiques des régions participant à l'A.R.I.

saturée est donnée par : $H_r = -\left(\frac{H_M + H_m}{2}\right)$

$$\text{et } H_M = -2H_r - H_m$$

Pour les alliages les plus dilués ($c < 0,5\%$), le champ H_M dans lequel l'A.R.I. se sature correspond bien au double de la valeur absolue du champ H_r . Par contre, pour les alliages les plus concentrés ($c > 1\%$) le champ dans lequel se sature effectivement l'A.R.I. est plus grand que $-2H_r - H_m$.

On peut aussi calculer la constante de Curie superparamagnétique à partir de l'aimantation rémanente saturée $\sigma_r \text{ sat.}$, et de M_M .

$$\sigma_r \text{ sat.} = \frac{N_0 \overline{M_g}}{2} = \frac{N_0 M_M}{4}$$

(dans le cas d'une distribution uniforme des moments)

et la constante de Curie

$$C = \frac{N_0 \overline{M_g^2}}{3k_B} = \frac{N_0 M_M^2}{9k_B} = 4 \sigma_r \text{ sat.} \frac{M_M}{9k_B}$$

On obtient le tableau 2.

Conc. (% at)	σ_r sat. (uem/g)	H_r (Oe)	H_m (Oe)	$H_M = -2H_r + H_m$ (Oe)	H_M (Oe) mesuré par saturation de l'ARI	T_2 (K)	$M_M = \frac{80 kT_2}{H_M}$ (u.e.m.)	$C_{calculée} = \frac{4\sigma_r \text{ sat.} \times M_M}{9 k_B}$ (uem/g)	C_{exp} (uem/g)	$T_M \text{ exp}$ (K)
0,1	1×10^{-3}				4 800	0,38	87×10^{-20}	$0,28 \times 10^{-5}$	$0,73 \times 10^{-5}$	$\sim 1,2$ K
0,2	2×10^{-3}				9 000	0,57	70×10^{-20}	$0,45 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$2,4 \pm 0,1$
0,5	6×10^{-3}	$\sim 8 800$	~ 200	17 000	15 000	1,1	69×10^{-20}	$1,78 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,2$
1	$1,25 \times 10^{-2}$	$\sim 7 800$	500	15 000	$\sim 25 000$	2,45	108×10^{-20} 180×10^{-20}	$4,4 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-5}$	$8 \pm 0,5$
3	0,07	-14 500	1 600	27 400	>25 000	5,2	210×10^{-20}	5×10^{-4}	$3,3 \times 10^{-4}$	15 ± 2
8 avant recuit	0,45	- 9 200	2 700	15 700	>25 000	5	186×10^{-20} 295×10^{-20}	$2,8 \times 10^{-3}$ $4,3 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	28 ± 2
8 après recuit	0,7	- 8 000	2 200	13 800	>25 000	4,2	221×10^{-20} 400×10^{-20}	$4,9 \times 10^{-3}$ 9×10^{-3}	$4,8 \times 10^{-3}$	28 ± 2

TABLEAU 2

L'examen de ce tableau montre que les constantes de Curie calculées uniquement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente encadrent bien les valeurs expérimentales mesurées juste au-dessus de T_M .

Pour les alliages les plus dilués (0,1 % et 0,2 %), on calcule des constantes de Curie sensiblement égales aux constantes de Curie calculées dans un modèle où la répartition des moments résultants est une gaussienne. A $T > T_M$ ces régions n'ont plus de sens, les impuretés qu'elles contiennent ont un comportement individuel paramagnétique qui se traduit par une constante de Curie expérimentale supérieure d'un facteur $(\frac{\mu_{eff}}{\mu_0})^2$ à la constante de Curie superparamagnétique calculée.

Nous pouvons encore faire les remarques suivantes :

a) La température T_M calculée à partir de $\frac{M_M H_M}{40 k_B}$ ou $T_M = 2T_2$, est inférieure à la valeur expérimentale, ce qui semble confirmer qu'une distribution de moments M_g importante au voisinage de $M_g = 0$ et étendue au-delà de M_M donnerait une température d'ordre en meilleur accord avec l'expérience. Ce serait le cas de la distribution Gaussienne des moments, étudiée au paragraphe III-3-c.

b) La valeur moyenne du moment résultant d'une région formée dans un verre magnétique est $\overline{M_g} = \sqrt{\frac{2n}{\pi}} \mu_0 \approx 36 \mu_B$ (pour $\text{Au-Fe}_{0,1\%}$ et $\text{Au-Fe}_{0,2\%}$). Elle correspond à $\frac{M_M}{2}$ la valeur moyenne du moment d'une région dans ce modèle.

c) La susceptibilité irréversible est définie par la pente en champ faible de la courbe $ATR = f(h)$ (aimantation thermo-rémanente en fonction du champ h appliqué pendant le refroidissement). La susceptibilité irréversible calculée à $T = 0$ pour N_0 régions ayant les mêmes moments et la même température de blocage serait égale à $\chi_{irr\acute{e}v.} = N_0 \left(\frac{M_g(0)M_{gb}}{3k_B T_B} \right)$. Si nous faisons quelques approximations grossières en écrivant $N_0 M_g(0) = 2 \sigma_{rs}$, $M_{gb} \approx \frac{M_M}{2}$ et $T_B \approx T_M$, on calcule des valeurs de $\chi_{irr\acute{e}v.}$ qui correspondent à moins d'un facteur 2 aux valeurs mesurées à $T \ll T_M$ pour les alliages de concentrations $c < 1\%$.

Ce modèle basé principalement sur l'existence d'une énergie de blocage et de distributions indépendantes et uniformes de M_j et de H_a permet de calculer la constante de Curie observée expérimentalement, uniquement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente. Ce modèle, est valable dans toute la gamme de concentrations étudiée ($0,1 \% < c < 8 \%$), et pour les alliages dilués il donne les mêmes résultats que le modèle précédent développé pour le cas de solutions solides parfaites et d'une répartition aléatoire des directions des moments.

III - 4 - -- CONCLUSION

Les propriétés de l'aimantation rémanente des alliages magnétiques dilués ne sont pas différentes de celles des grains fins ferromagnétiques ⁽¹⁹⁾ ou antiferromagnétiques ^(20, 21) :

- La valeur à saturation de l'aimantation rémanente isotherme est identique à celle de l'aimantation thermorémanente.

- La décroissance au cours du temps de l'aimantation rémanente est logarithmique.

- De la comparaison de la variation thermique et de la variation avec le temps de l'aimantation rémanente saturée, il est possible de déduire, comme pour les grains fins ferromagnétiques, le coefficient qui relie énergie de blocage et température de blocage dans la formule $\frac{M_0 H_0}{2} = (Q + \ln \tau_m) k_B T_b$. On obtient $Q = 15$, valeur un peu plus faible que la valeur $Q = 22$ observée pour des grains fins ferromagnétiques ⁽¹⁹⁾.

On est conduit logiquement à considérer qu'un système magnétique dilué, même parfaitement désordonné, se divise en domaines. En partant d'une assemblée de monodomaines indépendants ayant une distribution uniforme de moments résultants M_0 entre 0 et M_M , et une distribution uniforme des champs d'anisotropie H_a entre H_m et H_M , il est possible de calculer la constante de Curie superparamagnétique de ces monodomaines uniquement à partir de la variation thermique de l'aimantation rémanente saturée et de son champ H_M de saturation. Cette constante de Curie correspond à peu près à la valeur observée au-dessus de la température d'ordre T_M .

Pour mieux préciser la formation de monodomaines dans un alliage dilué, nous avons supposé que cet alliage est une bonne solution solide dans laquelle les moments en chaque site sont gelés dans des directions réparties au hasard. Nous avons aussi admis que l'alliage se divisait à $T = 0$ en régions monodomaines contenant en moyenne n impuretés, et dont le moment résultant non

compensé Mg obéit à une distribution de Gauss $(\overline{M_g^2} = n\mu^2)$. Dans cette hypothèse il est possible de calculer à partir de l'aimantation rémanente saturée à $T = 0$ la valeur n qui ne dépend pas de la concentration dans les alliages dilués (Au-Fe et Cu-Mn), et la constante de Curie superparamagnétique de ces régions. On obtient la même constante de Curie que celle qui est déterminée à partir de la variation thermique, dans le modèle précédent. Cette constante de Curie est plus faible, d'un facteur $(\frac{\mu_0}{\mu_{eff}})^2$, que la constante de Curie observée au-dessus de T_M . C'est bien ce que l'on attend d'un modèle où l'alliage est divisé en monodomains à $T < T_M$.

L'existence des régions monodomains explique la présence d'une susceptibilité irréversible à $T = 0$. Cette susceptibilité irréversible donnée par la variation $(\frac{d(ATR)}{dh})_{h \rightarrow 0}$ de l'aimantation thermorémanente acquise dans un faible champ h décroît linéairement lorsque la température augmente jusqu'à T_M . La somme des susceptibilités réversible et irréversible à $T < T_M$ est indépendante de la température. L'aimantation $M(h)$ mesurée après refroidissement dans un faible champ h est donc indépendante de la température à $T < T_M$.

Nous pouvons conclure qu'un verre magnétique se subdivise en régions monodomains lorsque $T < T_M$; ce qui se traduit par des propriétés identiques à celles des grains fins, et très semblables aux propriétés plus complexes des alliages mictomagnétiques. Nous pouvons cependant différencier les comportements irréversibles d'un verre magnétique et d'un alliage mictomagnétique :

- Dans un verre magnétique l'ensemble des propriétés, même l'aimantation rémanente se représentent dans des diagrammes réduits. La formation des régions résulte d'une énergie d'anisotropie due à une interaction anisotrope en $\frac{1}{r^3}$, probablement l'interaction dipolaire, dans un alliage où non seulement les impuretés sont réparties au hasard, mais où les moments sont eux aussi orientés au hasard. La loi de distribution de ces moments résultants est Gaussienne.

Dans un alliage mictomagnétique, plus concentré, les propriétés d'amas ferromagnétiques ou antiferromagnétiques se superposent aux propriétés de verre magnétique. Même si les impuretés sont réparties au hasard (alliage parfaitement désordonné), les moments magnétiques ne le sont pas tous par suite des corrélations ferromagnétiques ou antiferromagnétiques de premiers voisins. L'aimantation rémanente n'est plus représentée par une courbe unique dans un diagramme réduit. Les amas ferromagnétiques et antiferromagnétiques ont un comportement superparamagnétique. Les moments magnétiques des domaines n'obéissent plus à la loi $Mg^2 = n \mu^2$.

III - 5 -- R E F E R E N C E S

- (1) J.S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Solids 21, 57 (1961)
- (2) J.S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Solids 24, 795 (1963)
- (3) R.F. TOURNIER, Thèse (Université de Grenoble, 1965)
- (4) R.F. TOURNIER and V. ISHIKAWA, Phys. Letters 11, 280 (1964)
- (5) B. De MAYO, A.I.P. Conf. Proc. N° 5, Magnetism and Magnetic Materials-1971, Part 1, 492
- (6) O.S. LUTES and J.L. SCHMIT, Phys. Rev. 125, 433 (1962)
- (7) J.A. CAREAGA, Thèse 3^{ème} Cycle (Université de Grenoble 1967)
- (8) J. SOULETIE and R.F. TOURNIER, J. of Low Temp Phys. 1, 95 (1969)
- (9) O.S. LUTES and J.L. SCHMIT, Phys. Rev. 134, A676 (1964)
- (10) P.A. BECK, Met. Trans. 2, 2015 (1971)
- (11) P.A. BECK, preprint, to be published
- (12) E.C. HIRSCHKOFF, M.R. SHANANARGER, O.G. SYMKO and J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Phys. 5, 545 (1971)
- (13) E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO and J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Phys. 5, 155 (1971)
- (14) P.W. ANDERSON, Mat. Res. Bull. 5, 549 (1970) and B.R. COLES, ref. 7 of this paper
- (15) A. BLANDIN and J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 20, 160 (1959)
- (16) A. BLANDIN, Thèse (Université de Paris, 1961) unpublished
- (17) J. SOULETIE, Thèse (Université de Grenoble, 1968) unpublished
- (18) B. DREYFUS, J. SOULETIE, J.L. THOLENCE and R. TOURNIER, Journal of Applied Physics 39, 846 (1968)
- (19) L. NEEL, Ann. Géoph. 5, 99 (1949)
- (20) L. NEEL, Physique des basses températures (Gordon and Breach, New York, 1961)
- (21) L. NEEL, Cours de Physique Théorique, Les Houches (1961) Presses Universitaires de France, Paris.

- (22) J.L. THOLENCE and R.F. TOURNIER, to be published
- (23) Some unpublished results on concentrated alloys (0,5 %, 1 %, 3 %) are from : J. Bourrières and R.F. Tournier
- (24) V. CANNELLA and J.A. MYDOSH, Phys. Rev. B 6, 4220 (1972)
- (25) V. CANNELLA and J.A. MYDOSH, preprint, Magn. Conf. (Denver 1972) to be published
- (26) J. KONDO, Progr. Theoret. Phys. 32, 37 (1964)
- (27) J.E. VAN DAM, G.J. VAN DEN BERG, Phys. Status Solidi 3, 11 (1970)
- (28) A.R. KAUFMANN, S.T. PAN and J.R. CLARK, Rev. Mod. Phys. 17, 87 (1945).