

N° D'ORDRE

Too do

1965/DS

THÈSES

PRÉSENTÉES

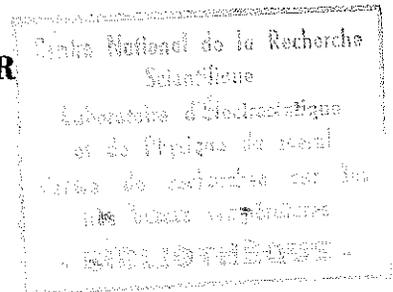
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert TOURNIER
Ingénieur I.E.G.



PREMIÈRE THÈSE

Étude des propriétés magnétiques d'alliages dilués
de métaux de transition dans les métaux nobles,
en particulier dans l'intervalle de température
0,°05 — 1 °K

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 octobre 1965 devant la Commission d'examen

M. Le Professeur L. NÉEL Président

M. Le Doyen L. WEIL
M. Le Professeur J. FRIEDEL } Examineurs
M. Le Professeur B. DREYFUS }

FACULTÉ DES SCIENCES – UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Doyens Honoraires

M. FORTRAT P.

M. MORET L.

Doyen

M. WEIL L.

Professeurs Titulaires

MM. NEEL L.
HEILMANN R.
KRAVTCHEVCO J.
CHABAUTY C.
PARDE M.
BENOIT J.
CHENE M.
BESSON J.
WEIL L.
FELICI N.
KUNTZMANN J.
BARBIER R.
SANTON L.
OZENDA P.
FALLOT M.
GALVANI O.
MOUSSA A.
TRAYNARD P.
SOUTIF M.
CRAYA A.
REULOS R.
AYANT Y.
GALLISSOT P.
LUTZ E.
BLAMBERT M.

Magnétisme et physique du solide
Chimie organique
Mécanique rationnelle
Calcul différentiel et intégral
Potamologie
Radioélectricité
Chimie papetière
Electrochimie
Thermodynamique
Electrostatique
Mathématiques appliquées
Géologie Appliquée
Mécanique des fluides
Botanique
Physique industrielle
Mathématiques
Chimie Nucléaire
Chimie
Physique
Hydrodynamique
Théorie des champs
Physique approfondie
Mathématiques appliquées
Mathématiques
Mathématiques

MM. BOUCHEZ R.
LLIBOUTRY
MICHEL R.
BONNIER E.
DESSAUX G.
PILLET E.
DEBELMAS J.
GERBER R.
PAUTHENET R.
VAUQUOIS B.
BUYLE-BODIN M.
KOSZUL J.L.
SILBER R.
DREYFUS B.
VAILLANT F.
MOUSIEGT J.
BARBIER J.C.
Mme LUMER L.
MM. KLEN J.
BARJON R.
SENGEL P.
ARNAUD P.
BRISSENEAU P.
Mme KOFLER L.
BARNOUD F.

Physique nucléaire
Géophysique
Géologie et Minéralogie
Electrochimie
Physiologie animale
Electrotechnique
Géologie
Mathématiques
Electrotechnique
Mathématiques appliquées
Electronique
Mathématiques
Mécanique des fluides
Thermodynamique
Zoologie
Electronique
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique nucléaire
Zoologie
Chimie
Physique
Botanique
Biosynthèse de la cellulose

Professeurs sans Chaire

MM. GIRAUD P.
GIDON P.
PERRET R.
Mme. BARBIER M. J.
Mme. SOUTIF J.
COHEN J.
BARRA J.
COUMES A.
DEGRANGE C.
GAGNAIRE D.

Géologie
Géologie et Minéralogie
Servomécanismes
Electrochimie
Physique
Electrotechnique
Mathématiques appliquées
Electronique
Zoologie
Chimie papetière

MM. DEPASSEL R.
GASTINEL A.
LACAZE A.
GLENAT R.
DUCROS P.
ANGLES D'AURIAC P.
PEBBAY-PEROUA J. C.
FERRIAUX J.
RASSAT J.
ROBERT A.

Mécanique
Mathématiques Appliquées
Thermodynamique
Chimie
Minéralogie et Cristallographie
Mécanique des Fluides
Physique
Géologie
Chimie systématique
Chimie papetière

Professeurs associés

M. NAPP ZINN

Botanique

M. WAGNER

Botanique

Maîtres de conférences

MM. BIAREZ J. P.
DODU J.
HACQUES G.
LANCIA R.
Mme. KAHANE
BETHOUX P.
POLOUJADOFF M.
DEPOMMIER P.
DEPORTES C.
Mme. BOUCHE L.
DOLIQUE J.
SARROT REYNAUD J.
CAUQUIS G.

Mécanique Physique
Mécanique des Fluides
Calcul numérique
Physique Automatique
Physique
Mathématiques Appliquées
Electrotechnique
Physique Nucléaire
Chimie
Mathématiques
Electronique
Géologie
Chimie

M. BONNET G.
Mme. BONNIER M. J.
KAHANE
COLOBERT L.
PAYAN J.
DESRE P.
LAJZEROWICZ J.
LAURENT P.
BRIERE G.
VALENTIN P.
BERTRANDIAS J. P.
BONNETAIN L.
CAUBET J. P.

Physique
Chimie
Physique
Physiologie Animale
Mathématiques
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Mathématiques Appliquées
Chimie
Mathématiques

Maîtres de conférences associés

M. RADELLI

Je suis heureux d'exprimer ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur NEEL, membre de l'Institut, pour le grand intérêt qu'il a toujours accordé au développement de mes recherches.

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués à Grenoble dans le cadre du C.N.R.S. au centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Après m'avoir fixé de façon précise les moyens expérimentaux complexes à mettre en oeuvre, Monsieur le Doyen WEIL m'a confié le sujet de mes recherches. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur B. DREYFUS pour de fructueuses discussions et d'utiles suggestions et à Monsieur le Professeur J. FRIEDEL pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail.

Monsieur le Professeur LCAZE m'a toujours apporté une aide amicale et précieuse. Monsieur GOODMAN, Directeur de Recherches au C.N.R.S. m'a donné de nombreux conseils. Monsieur le Professeur Y. ISHIKAWA n'a pas ménagé ses efforts au cours des expériences que nous avons effectuées ensemble. Je les prie d'agréer mes sincères remerciements.

Je remercie enfin Monsieur O. BETHOUX, ingénieur au C.N.R.S. pour la fabrication des échantillons et Monsieur ROSSO pour un certain nombre de mesures magnétiques.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION ET RESUME	9
CHAPITRE I	
1. LE PROBLEME DE L'EXISTENCE DU MOMENT MAGNETIQUE ET LE PROBLEME DE L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE A BASSES TEMPERATURES.....	12
1.1. La notion de niveau lié virtuel.....	12
1.2. L'effet d'écran.....	13
1.3. Les déphasages	13
1.4. Largeur de l'état lié virtuel	14
1.5. Découplage des 2 directions de spin.....	14
1.6. Oscillations de densité électronique dans le cas des états liés virtuels	15
1.7. Interaction entre 2 impuretés à niveaux liés virtuels dé- couplés.....	15
1.8. L'ordre antiferromagnétique à basses températures.....	16
1.9. Interaction de Ruderman Kittel : cas des électrons liés	16
1.10. Chaleur spécifique des alliages dilués	17
1.11. Modèle de Klein Brout	18
1.12. Le problème de la température de Néel	18
1.13. Le problème de l'origine de l'aimantation rémanente ...	19
1.14. Le problème de la susceptibilité antiferromagnétique ...	20
1.15. Rôle des amas et de la tendance à la ségrégation.....	20
CHAPITRE II	
PROPRIETES MAGNETIQUES DES MONODOMAINES FERROMA- GNETIQUES OU ANTIFERROMAGNETIQUES	23
2. RAPPEL DES PROPRIETES DES GRAINS ULTRAFINS FERRO- MAGNETIQUES ET ANTIFERROMAGNETIQUES	23
2.1. Cycle d'hystérésis d'un grain ferromagnétique	23
2.2. Cycle d'hystérésis d'un grain antiferromagnétique	24
2.3. Influence des fluctuations thermiques	24
2.4. Le temps de relaxation des grains	24
2.5. La notion de température de blocage	25
2.6. Champ nécessaire pour saturer l'aimantation rémanente au zéro absolu.....	25
2.7. Superparamagnétisme des grains ultrafins antiferroma- gnétiques	25

	Pages
3. PROPRIETES EN CHAMP NUL D'UNE ASSEMBLEE DE GRAINS	26
3.1. Cas des régions indépendantes	26
3.2. Cas des régions couplées à la solution solide	27
3.3. Variation de l'aimantation rémanente avec la température	27
4. AUTRES PROPRIETES D'UNE ASSEMBLEE DE GRAINS.....	31
4.1. Effet du temps sur l'aimantation rémanente	31
4.2. Effets comparés d'une température croissante et du temps sur l'aimantation rémanente	31
4.3. Influence du champ sur l'aimantation rémanente	32
4.4. Cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente d'un ensemble de grains indépendants au zéro absolu	32
4.5. Cas de grains dont l'axe de révolution est perpendiculaire à la direction du champ	32
4.6. Aimantation acquise par une assemblée de grains indépen- dants dans un champ inverse H au zéro absolu et champ coercitif	33
CHAPITRE III	
L'ALLIAGE Au-Fe	
5. ACCROISSEMENT DU CARACTERE FERROMAGNETIQUE APRES SIMPLE VIEILLISSEMENT A LA TEMPERATURE ORDINAIRE ..	34
5.1. L'aimantation	35
5.2. La variation du champ inverse nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente	35
5.3. Le superparamagnétisme	36
6. ANTIFERROMAGNETISME	38
6.1. L'antiferromagnétisme de l'alliage Au-Fe	38
6.2. La température de Néel	39
7. LES PROPRIETES DE L'AIMANTATION REMANENTE DE L'AL- LIAGE Au-Fe	40
7.1. Le trainage magnétique	40
7.2. La variation de l'aimantation rémanente avec la tempé- rature	40
7.3. L'aimantation rémanente au dessous de 1°K	40
7.4. L'aimantation thermorémanente (A.T.R.) et l'aimantation rémanente isotherme (A.R.I.)	40
8. INTERPRETATION DES PROPRIETES FERROMAGNETIQUES	41
8.1. Le blocage du moment des amas ferromagnétiques	41
8.2. Origine de ce blocage	41
8.3. La région de concentration accrue et ses propriétés ma- gnétiques	42
8.4. Anisotropie d'une région de concentration accrue et cou- plage avec la solution solide	42

	Pages
9. DETERMINATION DES DIFFERENTS PARAMETRES H_1 , H_2 , M_2 ..	44
9.1. Cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente au zéro absolu.....	44
9.2. Détermination de αI_s et de H_1	44
9.3. Détermination de M_1 et M_2	44
Conclusion du chapitre	45

CHAPITRE IV

LES ALLIAGES DILUES DE COBALT DANS LE CUIVRE

10. LES ETUDES ANTERIEURES.....	47
10.1. Problèmes particuliers relatifs aux alliages Cu-Co.....	47
10.2. Les résultats de quelques mesures magnétiques.....	48
10.3. Les mesures de résistivité	48
10.4. Les conclusions de Jacobs et Schmitt tirées des résultats précédents.....	48
10.5. Chaleurs spécifiques des alliages Cu-Co entre 1,5°K et 4,5°K et conclusions des auteurs.....	48
10.6. Les mesures de chaleurs spécifiques de J.J. Veyssié..	49
11. NOTRE ETUDE DES ALLIAGES Cu-Co	49
11.1. Nos échantillons.....	49
11.2. Définition de la susceptibilité paramagnétique des alliages Cu-Co.....	50
11.3. Susceptibilité, constante de Curie et température de Curie paramagnétique.....	51
11.4. Le moment magnétique déduit des constantes de Curie .	55
11.5. Aimantation à basses températures et susceptibilité anti-ferromagnétique	55
11.6. La susceptibilité initiale χ_i	57
11.7. La saturation magnétique σ_f	57
11.8. L'aimantation rémanente isotherme.....	57
11.9. Le champ coercitif et le champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente.....	58
11.10. L'aimantation thermorémanente.....	58
11.11. Premières conclusions.....	58
12. INHOMOGENEÏTE DE LA SOLUTION SOLIDE.....	60
13. LE SUPERPARAMAGNETISME DE L'ALLIAGE	62
13.1. La distribution des champs d'anisotropie.....	62
13.2. La distribution des moments magnétiques des régions superparamagnétiques.....	63
13.3. Contribution du moment moyen des grains à la constante de Curie.....	63
13.4. Origine du superparamagnétisme	63

	Pages
14. L'ANTIFERROMAGNETISME	64
14.1. Définition de la température de Néel dans le modèle des grains	64
14.2. Origine de l'antiferromagnétisme	64
14.3. Description des propriétés de l'alliage dans l'hypothèse où seuls les groupes d'au moins 3 atomes de Cobalt sont magnétiques	66
14.4. Calcul du moment d'un amas de 3 atomes	67
14.5. Discussion des résultats	69
14.6. Signification physique de la loi de variation thermique du moment non compensé	71
15. LES CHALEURS SPECIFIQUES DES ALLIAGES Cu-Co,	72
15.1. Le terme proportionnel à la température absolue	72
15.2. Anomalie de la chaleur spécifique au voisinage de la température de blocage des grains	73
15.3. Evaluation du terme $(\Delta \gamma) T$ de la chaleur spécifique ...	74
Conclusion	75
CHAPITRE V	
LES SAUTS D'AIMANTATION EN DESSOUS DE 1°K	
16. DESCRIPTION DU PHENOMENE	77
16.1. Sauts d'aimantation dans les champs décroissants au dessous de 1°K	77
16.2. Sauts d'aimantation dans les champs croissants au-dessous de 1°K	79
16.3. Reproductibilité des sauts	79
16.4. Le cas de l'alliage Cu-Mn	84
16.5. Cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente au dessus de 1°K	84
17. LE PROBLEME DE LA METHODE EXPERIMENTALE	84
18. INTERPRETATION ET DISCUSSION	85
18.1. Le caractère thermique du phénomène	85
18.2. Variation d'aimantation irréversible dans un champ inverse lorsque la température varie de 0°K à T°K	86
18.3. Chaleur mise en oeuvre au cours d'un saut et température d'arrêt des sauts	86
18.4. Conditions d'existence des sauts à une température donnée	87
18.5. Influence du temps sur les sauts d'aimantation à une température T	87
18.6. Cas des sauts successifs dans les champs croissants	88
18.7. Cas des sauts dans les champs décroissants : couplage entre les grains	88
18.8. Validité du modèle	88

CHAPITRE VI

L'APPAREIL DE MESURE DE L'AIMANTATION EN DESSOUS DE 1°K	
19. LA METHODE D'EXTRACTION	90
20. LES DIVERS ELEMENTS CONSTITUANT L'EXPERIENCE	90
20.1. La bobine sans fer et le champ magnétique	90
20.2. Les vases isolants	91
20.3. L'enceinte étanche et le système d'extraction	92
20.4. Le support en nylon	92
20.5. Le contact thermique	93
20.6. Le piège à radiations	94
20.7. Les soufflets métalliques	94
21. LES CIRCUITS DE MESURES ELECTRIQUES	94
21.1, 2, 3. L'inductance mutuelle et la mesure de la température	94-95
21.4. La mesure de l'aimantation	96
22. REALISATION D'UNE EXPERIENCE	96
23. LES RESULTATS OBTENUS	98
23.1. et 2. Le réchauffement continu de la source froide ...	98
23.3. Chaleur apportée par conduction le long des supports...	98
23.4. Chaleur apportée par hystérésis et courants de Foucault	99
23.5. Chaleur apportée par extraction de la cellule étanche...	99
23.6. Champ de fuites et température du sel paramagnétique.	99
23.7. Efficacité du contact thermique	99
23.8. La température déduite des mesures par pont alternatif	100
24. POSSIBILITES D'AMELIORATION DE L'EXPERIENCE	100
CONCLUSION	102

INTRODUCTION ET RÉSUMÉ

Au cours des dernières années, de nombreuses expériences et théories ont clarifié le problème de la structure électronique des impuretés de transition dans les métaux nobles et le problème de la nature des interactions à longue distance entre impuretés.

La structure électronique a été décrite par Friedel, Blandin, puis Anderson en étendant à ces impuretés de transition la notion d'état lié virtuel déjà connue dans la diffusion des électrons par un potentiel sphérique. En raison des interactions d'échange entre électrons, les états liés virtuels correspondant aux deux directions de spins, peuvent avoir des énergies différentes, de sorte que les deux directions de spins peuvent se découpler. Ce découplage est d'autant plus facile que la densité des électrons de conductibilité est plus basse et que l'impureté de transition est plus proche du chrome. Ce découplage est régi par la condition de Blandin. Les résultats expérimentaux obtenus dans les alliages liquides vérifient cette théorie de manière remarquable. Il en est de même pour les résultats magnétiques obtenus à basse température ces dernières années.

Les propriétés fondamentales de ces alliages et en particulier la chaleur spécifique indépendante de la concentration x et la température de Néel proportionnelle à x , sont la conséquence de l'existence d'oscillations de densité de spins induites par les impuretés. Ces oscillations sont de la forme $\frac{\cos 2 k_F r}{r^3}$. L'interaction entre deux sites de spins S_i et S_j dépend de la dis-

tance r par l'intermédiaire d'une fonction ayant la forme précédente. Ces résultats ont fait l'objet des théories de Rüderman-Kittel Yoshida pour des électrons liés, puis de Blandin Friedel pour des électrons semi-liés. Dans les deux cas, le résultat a la même forme ; mais le coefficient devant la fonction oscillante est beaucoup plus grand dans le cas de Blandin que dans le cas de Rüderman-Kittel. Il s'ensuit que le modèle de Blandin explique mieux les grandes valeurs expérimentales du couplage. La mécanique statistique des impuretés dans les métaux nobles a été développée par Blandin puis Marshall, enfin Klein et Brout. Ces théories délicates sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons rapidement les théories citées ci-dessus. Puis nous exposons les propriétés qui nous semblent encore peu claires à l'heure actuelle. Nous montrons en particulier, que la définition de la température de Néel T_N à partir du maximum de la susceptibilité initiale est conventionnelle car des phénomènes d'ordre continuent d'exister à des températures bien supérieures à T_N . Ceci est prouvé

par l'existence d'une aimantation qui n'est pas proportionnelle au champ extérieur même au-dessus de T_N puis par un maximum de chaleur spécifique qui se situe à une température presque deux fois supérieure à T_N et un maximum de résistivité à une température 4 fois plus grande. Nous suggérons que l'ordre magnétique peut exister dans des régions de l'alliage portant un moment résultant superparamagnétique au-dessus de T_N ; il peut s'agir d'atomes fortement corrélés à l'intérieur de différentes sphères de Klein-Brout ou encore de régions plus vastes, riches en impuretés dont l'origine est à rechercher dans les fluctuations statistiques de concentration.

L'existence des domaines antiferromagnétiques dans les solutions solides parfaitement désordonnées n'est pas prouvée, mais il est possible que des domaines existent spontanément dans une solution solide inhomogène. Supposons donc que les régions de concentration accrue constituent des domaines de moment M_0 ayant un champ effectif d'anisotropie H . Dans le chapitre II, nous rappelons rapidement les résultats de Néel relatifs aux grains ferromagnétiques et antiferromagnétiques. En considérant que la densité des grains dans le plan (M_0 , H) est constante dans une certaine région et nulle à l'extérieur de cette région, nous calculons la valeur de l'aimantation rémanente en fonction de la température dans le cadre de différentes hypothèses. Ce modèle trop simple ne peut donner que des résultats approximatifs dans la région des températures élevées. Par contre, il donne une bonne représentation des phénomènes dans la région des basses températures.

Afin de ne pas surcharger ce mémoire par un trop grand nombre de résultats expérimentaux, nous étudions uniquement les propriétés des alliages Au-Fe et Cu-Co bien que nous ayons effectué aussi une étude systématique des alliages Au-Co et Cr-Fe. Le chapitre III est relatif à l'alliage $Au_{22}Fe_8$. Les propriétés telles que le trainage magnétique, la variation thermique de l'aimantation rémanente, l'effet des traitements thermiques et le superparamagnétisme au-dessus de T_N s'expliquent par la présence de domaines dans lesquels coexistent d'une part, le ferromagnétisme "d'amas fins" et d'autre part l'antiferromagnétisme représentant l'interaction entre ces divers amas. Nous pouvons calculer la constante de Curie haute température simplement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente à basse température. Nos expériences montrent aussi que la température de Néel déduite du spectre Mössbauer est la même que celle qui correspond à l'apparition de l'aimantation rémanente. Il s'ensuit que si un ordre magnétique existe encore au-dessus de la température de Néel de l'alliage, il ne peut exister que dans des régions superparamagnétiques.

Dans le chapitre IV nous exposons l'ensemble des propriétés des alliages Cu-Co. De nombreuses opinions contradictoires ont été émises au sujet de ces alliages. Mais aucune théorie n'a permis encore d'expliquer leurs propriétés. Comme nous l'avons déjà fait, dans des publications antérieures et en utilisant les résultats du chapitre II, nous montrons que l'antiferromagnétisme que nous avons mis en évidence grâce à notre expérience de mesures magnétiques au-dessous de 1°K semble limité à des régions isolées de l'alliage. On obtient une description qualitative et quantitative des phénomènes en appliquant la théorie de Néel des grains fins antiferromagnétiques. Elle permet de calculer la constante de Curie haute température uniquement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente au-dessous de 1°K. Elle permet aussi de constater que l'antiferromagnétisme est du même type que celui des autres alliages dilués car la susceptibilité par unité de volume de région antiferromagnétique est indépendante de la concentration. Elle permet encore de définir la température de Néel par une méthode très simple.

Afin de lever la contradiction qu'il y a entre un antiferromagnétisme limité à certaines régions de l'alliage et une distribution sensiblement uniforme des atomes de cobalt dans le cuivre, comme le prouve la variation de la résistivité avec la concentration, nous avons été conduit à admettre que l'atome isolé de cobalt ne porte pas de moment magnétique et que seuls des groupes d'atomes de cobalt sont susceptibles d'avoir leurs niveaux liés virtuels découplés. Cette hypothèse de J. Friedel et A. Blandin est encore insuffisante pour permettre d'expliquer sans aucune contradiction toutes les propriétés de cet alliage. C'est pourquoi nous proposons un modèle, qui semble-t-il, explique la totalité des propriétés magnétiques et thermodynamiques. Seules de nouvelles expériences permettront de confirmer si les conclusions tirées de ce modèle sont exactes.

La présence de précipitations ferromagnétiques dans les alliages Cu-Co dépend d'une manière critique de la vitesse de trempe. Nous pensons de ce fait qu'un alliage même bien trempé après avoir été recuit à 900°C n'est pas homogène et présente des fluctuations de concentration. Dans les régions de concentration accrue la probabilité d'avoir des groupes d'au moins 3 atomes est beaucoup plus grande ; seuls ces groupes sont porteurs de moments et l'interaction entre eux est importante. Si les atomes isolés et les paires ne sont pas magnétiques, nous obtenons dans la solution solide de plus faible concentration, des groupes de 3 atomes peu nombreux, éloignés les uns des autres, qui interagissent faiblement et qui sont paramagnétiques. L'antiferromagnétisme n'existe alors que dans les régions de concentration accrue. Le modèle nous permet de calculer ainsi l'ordre de grandeur du moment d'un groupe de 3 ; il est voisin de 9 à 12 μ_B .

Le chapitre V est relatif à un phénomène nouveau que nous avons découvert au-dessous de 1°K. L'aimantation irréversible de certains alliages dilués antiferromagnétiques s'acquiert par sauts de grande amplitude. On montre qu'il s'agit à la fois d'un processus magnétique et thermique. Une variation Δh du champ magnétique extérieur a pour effet de désaimanter une fraction des domaines de l'alliage. Les domaines retournés sont uniformément répartis dans tout le volume. La chaleur mise en oeuvre chauffe l'échantillon de ΔT . Si ΔT est assez grand, d'autres domaines vont se retourner car leur temps de relaxation a diminué. De nouveaux échauffements se produisent. Dans un champ inverse donné, supérieur au champ d'anisotropie d'une fraction au moins des domaines, les sauts se produisent lorsque la chaleur spécifique à la température T considérée est assez faible. Encore faut-il que ce champ inverse soit appliqué assez rapidement pour que les phénomènes de trainage ne jouent pas un rôle prépondérant ; ceux-ci ont lieu particulièrement au dessus de 1°K.

Dans le chapitre VI nous décrivons l'appareillage expérimental que nous avons construit avant de commencer les mesures sur les alliages dilués. Cet appareil est original. Il permet la mesure directe de l'aimantation dans 20 koe jusqu'à 0,05°K.

CHAPITRE I

LE PROBLÈME DE L'EXISTENCE DU MOMENT MAGNÉTIQUE ET LE PROBLÈME DE L'ORDRE ANTIFERROMAGNÉTIQUE A BASSES TEMPÉRATURES DANS LES ALLIAGES DILUÉS DE MÉTAUX DE TRANSITION DANS LES MÉTAUX NOBLES

1.1. LA NOTION DE NIVEAU LIÉ VIRTUEL

La notion de niveau lié virtuel connue dans la diffusion des électrons par un potentiel sphérique (I.1) a été étendue aux impuretés de transition pour expliquer la variation de la résistivité résiduelle et du pouvoir thermoélectrique en fonction du numéro atomique de l'atome de transition dissous dans un métal noble (I.2, 3, 4).

Ce phénomène se produit lorsque le potentiel de l'impureté n'est pas assez attractif pour donner lieu à un certain état lié de nombre quantique l . Pour un potentiel constant ($-V_0$) dans une sphère de rayon a , la grandeur de la quantité $V_0 a^2$ détermine l'existence d'un état lié ou non (I.1). Une particule possédant un moment angulaire requiert un potentiel attractif plus grand pour la lier qu'une particule sans moment angulaire. La partie radiale de la l^e composante sphérique avec l'énergie E est solution de l'équation suivante

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_l}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \chi_l = E \chi_l$$

équation écrite en unités atomiques où $V(r) = -V_0$ pour $r < a$
 $V(r) = 0$ pour $r > a$.

$$h = m = e = 1$$

Le mouvement radial est similaire au mouvement à une dimension d'une particule dans un potentiel $V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}$.

Un tel potentiel contient un niveau d'énergie virtuel puisqu'un niveau d'énergie discret ne peut pas exister avec une valeur positive. Le potentiel positif $\frac{l(l+1)}{2r^2}$ agit comme une barrière de potentiel qui empêche la fuite de la particule. Une telle barrière est caractérisée par une transmission aux basses énergies. Le niveau lié virtuel a alors une existence transitoire.

Ce niveau virtuel émerge donc dans le continuum des états étendus avec une énergie positive ; mais il a maintenant la même énergie E_0 qu'un état étendu (I.5). Il résonnera avec la l^e composante sphérique car cet état ne peut pas coexister avec les états de la bande de conductibilité de même énergie E_0 . L'état d et l'état k vont se combiner afin de donner des états d'énergies voisines ; ceux-ci vont résonner avec d'autres états k de même énergie ; le

niveau lié virtuel s'élargit à la fois dans l'espace et en énergie. Dans cette région, les états étendus possèdent ainsi sur l'impureté une amplitude plus grande.

1.2. L'EFFET D'ECRAN

Quand on dissout un atome de transition dans un métal noble il cède $2Z + 1$ électrons de conductibilité à l'alliage puisque le potentiel n'est pas assez attractif pour donner lieu à des états liés d. Si ces électrons se répartissaient dans la matrice il y aurait à l'emplacement de l'impureté une charge $(2Z + 1 - n)$ (n nombre d'électrons de conduction par atome dans la matrice). Une telle charge ne peut pas rester isolée à l'intérieur de la matrice ; les électrons se regroupent dans les orbitales qu'ils occupaient à l'origine et font écran. Mais ces orbitales comme nous l'avons vu ne correspondent pas à des états liés. La charge d'écran est constituée par des composantes d des fonctions d'ondes de la bande de conductibilité puisqu'il y a une grande distorsion de ces fonctions d'onde au voisinage de l'impureté pour la valeur E_0 de l'énergie de l'état lié virtuel. Cet excès de charge est égal à peu près à celui qu'aurait l'état lié s'il existait. Les électrons sont itinérants mais l'écran reste localisé.

1.3. LES DEPHASAGES (I.1, 6, 7)

Lorsqu'on étudie la diffusion des électrons par un potentiel sphérique, on trouve que la forme asymptotique de la partie radiale de la l^e fonction d'onde quand $r \rightarrow \infty$ est de la forme

$$(kr)^{-1} A_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right)$$

Le déphasage est la différence en phase η_l entre les formes asymptotiques de la partie radiale de l'onde diffusée et de la partie radiale en l'absence de potentiel de diffusion ($V_0 = 0$) (I.1).

On montre qu'aux faibles énergies, la l^e onde partielle n'est pas affectée par le potentiel perturbateur : le déphasage est faible. Il augmente ensuite et passe par la valeur $\frac{\pi}{2}$ pour l'énergie moyenne E_0 du niveau lié virtuel. Dans le cas des impuretés de transition dans les métaux nobles, les déphasages η_0 et η_1 pour $l = 0$ et $l = 1$ sont petits par rapport à η_2 ($l = 2$). Les déphasages obéissent aussi à la règle de somme de Friedel.

$$2Z + 1 - n = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \eta_l(E_f)$$

E_f énergie de Fermi

Quand $n = 1$ la condition de Friedel devient

$$Z_l(E) = \frac{2l + 1}{\pi} \eta_l(E)$$

$Z_l(E)$ est la charge d'écran créée par les électrons l d'énergie inférieure à E .

1.4. LARGEUR DE L'ETAT LIE VIRTUEL (I.5)

Aux très faibles énergies E_o , la dérivée $\frac{d\eta_l}{dE}$ qui représente à des constantes multiplicatives près, la variation $\frac{dZ(E)}{dE}$ ou encore le supplément de densité d'états introduit par le niveau lié virtuel, varie comme une lorentzienne au voisinage de l'énergie E_o de l'état lié virtuel. La largeur W de l'état lié virtuel d'énergie moyenne E_o ou largeur de la lorentzienne décroît quand le nombre quantique l augmente.

Pour les impuretés de transition dans les matrices normales on peut écrire avec une bonne approximation

$$W = \frac{1}{3} (E_o - E_c)$$

E_c est l'énergie au bas de la bande de conductibilité.

1.5. DECOUPLAGE DES DEUX DIRECTIONS DE SPIN (I.6,8)

Lorsqu'on découple les deux directions de spin des électrons de la couche d incomplète, on gagne de l'énergie. Cette variation d'énergie négative fait que le découplage, lorsqu'il existe, est maximal entre les deux directions de spin d'un atome libre.

Pour un niveau lié virtuel, on peut décomposer la charge d'écran en deux parties pour chaque direction de spin

$$p = Z_{2\uparrow}(E_f) - Z_{2\downarrow}(E_f)$$

p est le nombre d'électrons ou de trous non appariés.

La variation d'énergie d'échange due à ce découplage est

$$\Delta E_{ech} = -\frac{1}{2} p^2 \Delta E$$

où ΔE est le gain d'énergie quand, pour deux électrons, on passe de la position antiparallèle à la position parallèle. En plus de la variation d'énergie d'échange lors du découplage, il y a, en raison de l'existence d'une certaine largeur en énergie du niveau lié virtuel, une variation d'énergie cinétique qui représente la variation de la somme des énergies individuelles par rapport aux énergies moyennes des niveaux liés virtuels. Le découplage des niveaux liés virtuels se produit si $\Delta E_{ech} + \Delta E_c < 0$. En tenant compte de ces différentes énergies on obtient la relation

$$2 \Delta E \frac{dZ(E_f)}{dE} > 1$$

C'est la condition de Blandin qui est sensiblement équivalente à celle d'Anderson (I.28)

$$p \Delta E > w$$

p étant le nombre d'électrons ou de trous non appariés.

Grâce à cette condition, Blandin a pu dresser le tableau des alliages présentant ou ne présentant pas le phénomène de découplage. Le décou-

plage est impossible pour les matrices de forte valence. Les impuretés de transition dont les couches d sont incomplètes ont des niveaux liés virtuels dont l'énergie moyenne E_0 est proche du niveau de Fermi. La largeur W croît avec E_0 , donc avec l'énergie de Fermi. Les matrices de fortes valences ne peuvent pas donner lieu à un phénomène de découplage car W est trop grand. C'est le cas de l'aluminium. Si le nombre de trous p n'est pas assez grand comme pour le nickel, le découplage ne peut pas se produire. Pour le cobalt dans l'or et le cuivre la relation ne permet pas de conclure.

Un tel modèle explique les propriétés observées par L. Weil dans les alliages liquides (I. 9). Au fur et à mesure que l'on se déplace vers la droite du tableau périodique à partir du chrome il constate que la structure électronique dépend fortement de la valence de la matrice. Dans certains cas, on observe des lois de Curie-Weiss avec des températures de Curie qui tendent vers zéro au fur et à mesure que la concentration diminue ; mais, pour des atomes de transition dilués dans des matrices de forte valence, on observe un paramagnétisme constant caractérisé par une température de Curie qui tend vers une valeur infinie négative quand la température tend vers 0.

1.6. OSCILLATIONS DE DENSITE ELECTRONIQUE DANS LE CAS DES ETATS LIES VIRTUELS (I. 7, 8)

La variation de densité électronique causée par une impureté a un comportement à grande distance proportionnel à

$$\lambda \frac{\cos(2k_f r + \varphi)}{r^3}$$

où λ et φ sont déterminés à partir des déphasages satisfaisant à la règle de somme de Friedel.

Lorsqu'il y a découplage des niveaux liés virtuels l'impureté crée des oscillations de densité électronique pour chaque direction de spin. Ces oscillations sont de la même forme que précédemment ; dans ce cas, les valeurs de λ et φ sont définies pour chaque direction de spin.

1.7. INTERACTIONS ENTRE DEUX IMPURETES A NIVEAUX LIES VIRTUELS DECOUPLES (I. 8)

L'hamiltonien, décrivant l'ensemble des impuretés dans l'alliage est

$$H = \sum_{ij} f(r_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où

$$f(r) = \frac{-\lambda_0 J_0}{4\pi^2 S_0} \frac{\cos(2k_f r + \varphi_0)}{r^3}$$

Pour le domaine des hautes températures la susceptibilité magnétique χ peut s'écrire

$$\frac{C}{\chi} = T - \theta + \frac{A}{T} + O\left(\frac{1}{T^2}\right)$$

θ est la température de Curie paramagnétique ; elle provient du champ moléculaire produit par le champ appliqué tandis que le terme en $\frac{A}{T}$ provient des fluctuations du champ moléculaire.

$$\theta = \frac{2S^2x}{3k} \sum_{i \neq j} f(r_{ij})$$

La somme \sum s'étend à tous les sites du réseau. Dans le cas du Cu-Mn, Blandin a calculé une température de Curie égale à 10°K par % de manganèse en bon accord avec les observations expérimentales.

Dans un tel modèle θ peut aussi bien être positif que négatif sans que cela implique que l'ordre à basses températures soit ferromagnétique ou antiferromagnétique. Une telle température est très sensible au déphasage, au phénomène de migration des atomes et au signe de l'interaction à courte distance. Il ne faut donc pas attribuer une signification trop grande à la température de Curie.

1.8. L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE A BASSES TEMPERATURES(L.6,8)

Dans l'état ordonné il y a autant de spins parallèles à une direction donnée que de spins antiparallèles car la fonction $f(r)$ a autant de probabilité d'être positive que négative quand la distance moyenne entre atomes magnétiques est assez grande. La distribution des directions de spin se fait de façon à minimiser l'énergie. Chaque spin est certainement bloqué, mais il ne doit pas y avoir de direction privilégiée d'antiferromagnétisme. Les atomes magnétiques ne sont donc pas soumis au même champ moléculaire. Il y a toute une répartition de champs moléculaires auxquels sont soumis les moments. L'étude statistique d'un tel ensemble de moments magnétiques a été effectuée par Klein et Brout (I.10). Nous y reviendrons plus loin.

1.9. INTERACTION DE RUDERMAN-KITTEL : CAS DES ELECTRONS LIES (I.8,12).

Des oscillations de densité de spins autour de chaque impureté existent aussi dans la description par électrons d liés. L'impureté se comporte alors comme un ion ; les électrons d obéissent à la règle de Hund et donnent un spin S. Les électrons de conduction sont alors polarisés par échange du type s.d. Ce phénomène ne se rencontre certainement pas dans les alliages avec impuretés de transition. Il se produit avec des impuretés composées par des métaux de terres rares.

La polarisation de spin à grande distance est encore de la forme $\frac{\cos(2kr)}{r^3}$ mais le coefficient devant la fonction oscillante est 10 fois plus petit dans le cas de Ruderman-Kittel que dans le cas de Blandin.

Il faut donc s'attendre à ce que la largeur de la lorentzienne et la température de Néel évaluées dans le modèle de Ruderman-Kittel soient nettement plus petites que dans le modèle de Blandin-Friedel puisque ces quantités sont proportionnelles au coefficient de la fonction oscillante (I.8,11).

1.10. CHALEUR SPECIFIQUE DES ALLIAGES DILUES

Nous ne nous étendons pas sur ce sujet bien que nous ayions participé à l'étude des chaleurs spécifiques des alliages dilués dans différentes publications (III.10) (IV.8). Une synthèse des propriétés thermodynamiques des alliages de métaux nobles avec les métaux de transition a déjà été publiée dans la thèse de Du Chatenier (IV.14) et dans un article récent de Klein (I.13). Il nous semble alors inutile de discuter à nouveau ce que les différentes théories apportent à la compréhension des chaleurs spécifiques des alliages.

Rappelons simplement que la fonction de distribution des champs effectifs est approximativement une lorentzienne ou une gaussienne déformée dont la largeur Δ est proportionnelle à la concentration (I.8,13). La quantité $g(H)$ d H représente la fraction des sites dont le champ moléculaire est compris entre H et $H + dH$. La densité des sites en champ nul est proportionnelle à $\frac{1}{\Delta}$ c'est-à-dire à l'inverse de la concentration.

Le nombre d'impuretés soumises à un champ moléculaire faible est indépendant de la concentration. On peut donc s'attendre à obtenir aux basses températures la même contribution magnétique à la chaleur spécifique pour toutes les concentrations.

Un tel phénomène se produit dans la plupart des alliages pour lesquels la condition de Blandin de découplage des niveaux liés virtuels est vérifiée (sauf* pour l'alliage Cu-Fe)(I.14).

Pour les alliages Cu-Co, (IV.7,8) Au-Co (I.15) pour lesquels la condition de Blandin ne permet pas de se prononcer, une anomalie d'origine magnétique existe mais elle n'est pas indépendante de la concentration. Le comportement du cobalt dans le cuivre ou l'or n'est pas le même que celui du manganèse ou du nickel : il est intermédiaire ; le nickel ne donne aux faibles concentrations qu'une petite contribution électronique et aucune contribution magnétique. Le chrome, le manganèse et le fer donnent une chaleur spécifique presque linéaire avec la température et indépendante de la concentration.

Ces propriétés thermodynamiques ne sont pas en contradiction avec les propriétés magnétiques. Chaque fois qu'un alliage suit des lois de Curie-Weiss dans l'état paramagnétique et qu'il est possible de définir pour les faibles concentrations un moment relativement indépendant de x , la chaleur spécifique aux basses températures est alors indépendante de x .

Pour tous les alliages pour lesquels il est impossible de définir le moment magnétique du porteur parce que la température de Curie augmente quand x s'abaisse, la chaleur spécifique à basses températures dépend fortement de la concentration et même du traitement thermique.

* L'alliage Cu-Fe ne constitue pas une exception. Le fait que le maximum de chaleur spécifique se situe à 7°K (I.26), quelle que soit la concentration, à la différence des autres alliages dilués, peut s'expliquer par la présence dans l'alliage d'amas de fer γ dont la température de Néel est 8°K (I.27) ; la contribution de ces amas à la chaleur spécifique masque celle des atomes isolés interagissant à longue distance.

1.11. MODELE DE KLEIN-BROUT (I, 10)

Klein et Brout se sont attachés à étudier la statistique des interactions afin d'expliquer d'une manière plus rigoureuse les chaleurs spécifiques des alliages dilués.

Les impuretés sont distribuées au hasard dans la matrice et interagissent par un potentiel de Ruderman-Kittel-Yoshida. L'interaction obtenue à partir d'un modèle d'Ising entre 2 spins μ_0 et μ_j est

$$\langle \mu_0 \mu_j \rangle \approx \left(1 - \frac{r_{0j}^3}{R_c^3} \right) \text{th} \frac{v_{0j}}{kT} \quad \text{pour } r_{0j} < R_c$$

$$\approx 0 \quad \text{pour } r_{0j} > R_c$$

où v_{0j} est le potentiel de Ruderman-Kittel, r_{0j} la distance entre les sites 0 et j, R_c est un rayon d'action critique identique à

$$R_c^{(0)} = 0,5 c^{-1/3} d.$$

Ce résultat indique que si nous fixons un spin μ_0 à l'origine 0, les spins entourant l'origine 0 interagissent fortement avec 0 tandis que l'interaction des spins éloignés de 0 est extrêmement petite. On voit facilement qu'à l'intérieur du rayon R_c , il y a 3,3 spins en moyenne. Ce nombre est indépendant de la concentration. Le champ effectif agissant sur l'impureté est donc donné par la relation

$$H_0 = \sum_j v_{0j} \mu_j = H_1 + H_2$$

$$H_1 = \sum_{r_{0j} < R_c} v_{0j} \mu_j \quad H_2 = \sum_{r_{0j} > R_c} v_{0j} \mu_j$$

μ_j est le spin au site j dans le modèle d'Ising. Tous les spins extérieurs à la sphère de rayon R_c sont orientés au hasard par rapport à μ_0 . H_1 et H_2 sont approximativement des variables aléatoires indépendantes. La distribution des champs effectifs dépend des distributions de H_1 et de H_2 .

Le calcul montre que la chaleur spécifique à basses températures est indépendante de la concentration.

1.12. LE PROBLEME DE LA TEMPERATURE DE NEEL

Si les différentes théories donnent des résultats satisfaisants au point de vue chaleur spécifique, il semble que l'interprétation des propriétés magnétiques comme la température de Néel, l'aimantation rémanente, la réponse d'un système dilué à un champ magnétique, ne font pas l'objet d'interprétations satisfaisantes (I, 5, 6, 10).

Par exemple, les différents expérimentateurs (I, 16, 17) ont pris l'habitude de définir la température de Néel au maximum de la susceptibilité initiale. Cette définition aurait un sens physique indiscutable si une aimantation rémanente isotherme n'apparaissait pas à une température du même ordre de grandeur. En effet, le moment d'une région superparamagnétique peut se bloquer à une température T_b en raison de l'existence d'une énergie d'anisotropie, ou en raison d'un couplage du moment avec les régions qui l'entourent.

Un tel blocage donne lieu à une anomalie de susceptibilité au voisinage de T_b . En dessous de T_b , l'aimantation rémanente apparaît. Le choix de T_N au voisinage de T_b est ainsi conventionnel car on ne connaît pas l'origine de l'aimantation rémanente isotherme dans les alliages ; mais, cette convention est commode puisqu'elle permet d'établir le même critère de définition pour tous les alliages. L'expérience montre que cette quantité T_N est toujours proportionnelle à la concentration x pour les faibles valeurs de x . Les alliages qui ont une température de Néel faible ont une chaleur spécifique linéaire en T plus élevée à basses températures, et inversement.

Alliages	Au ₉₉ Cr ₁	Au ₉₉ Mn ₁	Au ₉₉ Fe ₁
$\frac{C_{\text{alliage}} - C_{\text{Au}}}{T}$ en $\frac{\text{mJ}}{\text{mole } (^{\circ}\text{K})^2}$	2	8	3,6
T_N en $^{\circ}\text{K}$	14	4,2	8

Nous pourrions obtenir un ordre de grandeur de la température de Néel à partir de l'entropie calculée en supposant que la chaleur spécifique est linéaire en T jusqu'à T'_N , et nulle au-delà de T'_N . Dans ces conditions, T'_N serait définie par la relation :

$$Nkx \text{ Log } (2S + 1) = \gamma T'_N$$

Pour les Cu-Mn on peut choisir $\gamma = 4,5 \text{ mJ/mole.} (^{\circ}\text{K})^2$ et $S = 2$, ce qui pour $x = 0,01$ donne $T'_N = 30^{\circ}\text{K}$ alors que le maximum de la susceptibilité initiale se situe à $6,6^{\circ}\text{K}$ (I.17). On peut donc dire qu'à $T = 6,6^{\circ}\text{K}$, seule, une faible fraction des moments sont excités thermiquement. On est alors amené à considérer que des phénomènes d'ordre magnétique existent au-dessus de $T_N = 6,6^{\circ}\text{K}$ bien que l'alliage semble paramagnétique. Ces phénomènes sont caractérisés par un maximum de chaleur spécifique au-dessus de T_N (I.20), un maximum de résistivité (I.19) à une température 4 fois plus grande et une aimantation qui n'est pas proportionnelle au champ H dans une région supposée paramagnétique.

Au dessus de T_N , un certain ordre magnétique subsiste. Il se manifeste dans des régions qui ont un moment résultant $\mu \sqrt{n}$ (n nombre d'atomes magnétiques dans la région) et qui se comportent comme des superparamagnétiques. Leur contribution à la susceptibilité est approximativement la même que si tous les moments des atomes contenus dans ces régions étaient paramagnétiques (I.21).

1.13. LE PROBLEME DE L'ORIGINE DE L'AIMANTATION REMANENTE

Tous les alliages dilués ont une aimantation rémanente. Elle peut être obtenue soit par refroidissement sous champ (aimantation thermorémanente A.T.R.) soit de manière isotherme (A.R.I.). L'A.T.R. est facile à saturer au contraire de l'A.R.I. Les valeurs à saturation sont identiques. J. Friedel (I.5) a suggéré que l'A.T.R. devrait croître au fur et à mesure que le champ H augmente. Un refroidissement sous champ aurait pour effet de déplacer la distribution des champs moléculaires de la quantité H . L'A.T.R. devrait se saturer dans des champs voisins de la largeur de la distribution des champs moléculaires. La valeur à saturation s'obtiendrait lorsque tous les moments

sont alignés dans le sens du champ extérieur. Or, l'expérience montre que la saturation de l'A.T.R. des alliages Cu-Mn ne représente qu'une faible fraction de l'aimantation de tous les atomes de manganèse ; le modèle proposé par Friedel ne semble donc pas convenir ; notons toutefois l'existence d'une anisotropie unidirectionnelle conforme à l'hypothèse de Friedel (I.22).

Overhauser (I.23) a proposé de considérer une structure en domaines pour interpréter l'ensemble des propriétés de l'aimantation rémanente. Chaque domaine porterait un moment $\mu \sqrt{n}$ (n nombre d'atomes magnétiques à l'intérieur du domaine) résultant de la compensation imparfaite des moments des différents atomes. La seule distribution inhomogène des atomes dissous pourrait induire une structure en domaines. Ce problème n'est pas encore résolu.

1.14. LA SUSCEPTIBILITE ANTIFERROMAGNETIQUE (I.5)

La chaleur spécifique est indépendante de la concentration aux basses températures. Il en est de même pour la susceptibilité au zéro absolu. Tous les spins soumis à un champ moléculaire inférieur au champ appliqué h sont alignés dans le sens de h . L'aimantation ainsi mesurée est $2 p (0).h.M_s$ où M_s est l'aimantation à saturation de l'alliage ; M_s est proportionnelle à la concentration x ; $p (0)$ est la densité des sites en champ moléculaire nul. Cette quantité est inversement proportionnelle à x quel que soit le modèle de distribution choisie. L'aimantation dans le champ h ou encore la susceptibilité sont donc indépendantes de la concentration.

Expérimentalement cette loi est assez bien suivie par la susceptibilité initiale. Ce résultat découle d'ailleurs d'une manière évidente de la loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Quand C , T_N et θ sont proportionnels à x , il est évident que la susceptibilité à la température de Néel est indépendante de x . Ce résultat est aussi vérifié par la susceptibilité au zéro absolu en champ nul pour les faibles concentrations (voir figures des références I, 16, 17).

1.15. ROLE DES AMAS ET DE LA TENDANCE A LA SEGREGATION

Nous avons vu qu'à l'intérieur de la sphère de Klein et Brout de rayon R_c , les moments magnétiques interagissent fortement grâce à l'interaction de Ruderman-Kittel. Mais si les atomes sont groupés en premiers voisins l'interaction est encore plus grande. Chaque groupe d'atomes peut constituer un amas ferromagnétique si cette interaction est positive ou un amas antiferromagnétique si cette interaction est négative. La présence de tels amas ferromagnétiques dans une matrice antiferromagnétique doit modifier l'aimantation. Ces amas sont soumis au champ moléculaire créé par les autres atomes éloignés. Il n'y a pas de raison de penser qu'ils sont soumis à un champ moléculaire plus grand que celui auquel serait soumis un atome isolé situé à la même position. Quand le nombre de ces amas augmente, l'aimantation doit augmenter puisque ces groupes s'orientent plus facilement dans un champ magnétique que les atomes isolés, car leur moment est plus grand. Aux températures plus élevées que la température de Néel,

ces groupes ferromagnétiques vont se comporter comme des spins 2S, 3S, 4S...; on aura une sorte de superparamagnétisme, tandis qu'à basses températures les phénomènes coopératifs vont englober ces groupes et les atomes isolés (I.6, 8).

La multiplication de ces amas se produit lorsqu'on augmente la concentration ou encore lorsqu'il y a une tendance à la ségrégation. L'étude de l'aimantation doit donc permettre de détecter ces amas. Quant à la chaleur spécifique près du zéro absolu, elle dépend du champ moléculaire exercé par les spins extérieurs à la sphère de rayon R_c qui entoure l'amas considéré. A la différence des propriétés magnétiques, on peut donc considérer que la chaleur spécifique ne doit pas être sensiblement modifiée par la tendance à la ségrégation (I.25).

BIBLIOGRAPHIE

- (I.1) L.I. SCHIFF Quantum Mechanics - Mc Graw Hill - 1955.
- (I.2) P. de FAJET de CASTELJAU et J. FRIEDEL - J. Phys. Rad., 17, 1956, p. 27.
- (I.3) J. FRIEDEL - Canad. J. Phys. 34, 1956, p. 1190.
- (I.4) E. DANIEL - J.P.C.S., 23, 1962, p. 975.
- (I.5) J. FRIEDEL - J. Phys. Rad., 23, 1962, p. 692.
- (I.6) A. BLANDIN et J. FRIEDEL - J. Phys. Rad., 20, 1959, p. 160.
- (I.7) J.L. DEPLANTE et A. BLANDIN - J.P.C.S. 26, 1965, p. 381.
- (I.8) A. BLANDIN - Thèse Université de Paris - 1961.
- (I.9) L. WEIL - Thèse Université de Strasbourg - 1941.
- (I.10) M.W. KLEIN et R. BROUT - Phys. Rev. 132, 1963, p. 2412.
- (I.11) M.T. BEAL - Thèse Université de Paris - 1963.
- (I.12) M.A. RUDERMAN et C. KITTEL - Phys. Rev. 96, 1954, p. 99.
- (I.13) M.W. KLEIN - Phys. Rev. 136, 1964, p. A 1156.
- (I.14) J.P. FRANCK, F.D. MANCHESTER, D.L. MARTIN - Proc. Roy. Soc. A 263, 1961, p. 494.
- (I.15) L.J. CRANE - Phys. Rev. 125, 1962, p. 1902.
- (I.16) J. OWEN, M. BROWNE, W.D. KNIGHT et C. KITTEL - Phys. Rev. 102, 1956, p. 1501.
- (I.17) O.S. LUTES et J.L. SCHMIT - Phys. Rev. 125, 1962, p. 433.
- Phys. Rev. 134, 1964, p. A676.
- (I.18) J.E. ZIMMERMAN et F.E. HOARE - J.P.C.S. 21, 1961, p. 310.
J.P.C.S. 21, 1961, p. 71.
- (I.19) R.W. SCHMITT et I.S. JACOBS - J.P.C.S. 3, 1957, p. 324.
- (I.20) J. De NOBEL et F.J. du CHATENIER - Physica, 25, 1959, p. 69.
- (I.21) L. NEEL - C.R. 252, 1961, p. 4075.

- (I.22) J.S. KOUVEL - General Electric Report 63 - RL - 3215 M (1963).
- (I.23) A.W. OVERHAUSER - J.P.C.S. 13, 1960, p. 71.
- (I.24) W. MARSHALL - Phys. Rev. 118, 1960 - p. 1519.
- (I.25) B. DREYFUS - Colloque du CNRS - Caen 1965.
- (I.26) J.P. FRANCK, F.D. MANCHESTER, D.L. MARTIN - Proc. Roy. 263, 1961, p. 494.
- (I.27) S.C. ABRAHAMS, L. GUTTMAN, J.S. KASPER - Phys. Rev., 127, 1962, p. 2052.
- (I.28) P.W. ANDERSON - Phys. Rev., 124, 1961, p. 41.

CHAPITRE II

**PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES
DES MONODOMAINES FERROMAGNÉTIQUES
OU ANTIFERROMAGNÉTIQUES**

Les propriétés des grains fins ferromagnétiques ou antiferromagnétiques ont été expliquées par L. Néel (II. 1, 2, 3, 4, 5). Nous utilisons, ici, les théories relatives à ces systèmes pour les raisons suivantes.

Dans un grand nombre d'alliages dilués, il existe une tendance à la ségrégation ; elle se traduit par des regroupements des atomes solutés ou simplement par des fluctuations de concentration. A l'intérieur des régions, si la concentration en atomes magnétiques est assez forte, l'interaction à courte distance négative ou positive selon les cas, prédomine. Chaque région est caractérisée par un moment M_g résultant de la non compensation des moments des différents atomes magnétiques et par un champ d'anisotropie H_a . La grandeur de M_g dépend d'une part, de la répartition et du nombre d'atomes magnétiques à l'intérieur de la région et d'autre part, du signe de l'interaction à courte distance. L'origine de l'anisotropie est plus compliquée que dans les systèmes avec sous-réseaux car les atomes magnétiques sont distribués au hasard.

Mais il n'empêche que pour une région quelconque de l'alliage, il existe des directions du moment M_g qui correspondent à des énergies minimales.

Nous rappelons donc rapidement dans une première partie les propriétés des grains monodomaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques ; puis, dans une deuxième partie, nous appliquons les théories à un modèle simple d'assemblée de grains.

2. RAPPEL DES PROPRIÉTÉS DES GRAINS ULTRAFINS FERROMAGNÉTIQUES ET ANTIFERROMAGNÉTIQUES (II. 1, 2, 3, 4, 5)

2.1. CYCLE D'HYSTERESIS D'UN GRAIN FERROMAGNÉTIQUE AU ZÉRO ABSOLU

Un grain ferromagnétique dont l'axe est parallèle au champ a un cycle d'hystérésis rectangulaire lorsque son énergie d'anisotropie est de la forme $K_1 \sin^2 \theta$. Le champ coercitif du grain ou champ d'anisotropie H_a est égal à $\frac{2 K_1}{M_g}$.

Un grain d'axe perpendiculaire au champ h prend une aimantation m égale à $M_g \cdot \frac{h}{H_a}$. Dès que $h > H_a$, l'aimantation du grain est saturée et égale à M_g .

2.2. CYCLE D'HYSTERESIS D'UN GRAIN ANTIFERROMAGNETIQUE AU ZERO ABSOLU

Dans un champ h supérieur au champ d'anisotropie H_a , l'aimantation d'un grain antiferromagnétique est sensiblement la somme du moment non compensé M_g et d'une aimantation χh proportionnelle à h ; χ est la susceptibilité antiferromagnétique du grain. Le moment M_g change de sens pour les valeurs $\pm H_a$ du champ extérieur de la même façon que pour un grain ferromagnétique.

2.3. L'INFLUENCE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES

Aux températures très basses, le moment M_g une fois orienté conserve indéfiniment cette orientation en champ extérieur nul.

Par contre, à des températures plus élevées, les fluctuations thermiques ont pour effet de changer cette orientation. En particulier, lorsque la température T est supérieure à $\frac{M_g H_a}{2k}$, le moment peut se renverser spontanément.

Pour que ces retournements soient possibles il faut considérer l'existence de forces perturbatrices capables de transférer au système des spins l'agitation thermique du réseau. Néel (II.1) a analysé ces différentes forces qui proviennent des variations du champ démagnétisant de forme du grain et des variations des forces magnétoélastiques et magnétocristallines de couplage avec le réseau en raison des déformations de ce dernier.

2.4. LE TEMPS DE RELAXATION DES GRAINS (II.1)

L'intervalle de temps τ qui sépare deux renversements dépend de l'énergie d'anisotropie du grain. Dans un champ nul, la valeur probable m du moment M_g projeté sur l'axe du grain est égale à $M_g e^{-1/\tau}$. τ est le temps de relaxation.

Aux très basses températures les grains gardent indéfiniment leur orientation car leur temps de relaxation est très long.

Aux températures élevées le temps de relaxation est court. L'aimantation varie alors de manière réversible avec le champ h ; le grain donne lieu aux phénomènes de superparamagnétisme. Néel a calculé cette valeur du temps de relaxation τ pour une température T et un champ h quelconque. Il est tel que

$$\frac{M_g H_a}{2kT} = Q + \log \tau \quad \text{si} \quad \frac{M_g h}{kT} < 1$$

et tel que

$$\frac{M_g (H_a - h)^2}{H_a 2kT} = Q' + \log \tau \quad \text{si} \quad \frac{M_g h}{kT} > 4$$

Q et Q' sont des quantités sensiblement égales à 22. En champ h faible, pour un temps de relaxation de l'ordre du temps de mesure, la 1ère relation devient

$$\frac{1}{2} M_g H_a = 25 k T_b$$

2.5. NOTION DE TEMPERATURE DE BLOCAGE (II.1)

La relation précédente définit une température T_b qui est appelée température de blocage du grain. Comme le temps de relaxation varie de manière exponentielle avec la température, on peut dire qu'en dessous de T_b le grain garde son moment bloqué dans une direction déterminée et qu'au dessus de T_b le moment passe spontanément d'une orientation à l'autre en des temps très courts. Dans une assemblée de grains de même moment M_g , les grains qui ont la température de blocage la plus élevée sont ceux qui ont le plus grand champ d'anisotropie H_m .

La température d'apparition de l'aimantation rémanente correspond donc à $T_b = \frac{M_g H_m}{50k}$.

La température de blocage d'un grain joue donc un très grand rôle car en dessous de cette température le grain présente des phénomènes d'hystérésis. Par contre, au dessus de T_b , le moment magnétique en équilibre thermodynamique dans un champ h donne lieu à des phénomènes de superparamagnétisme.

2.6. CHAMP NECESSAIRE POUR SATURER L'AIMANTATION REMANENTE AU ZERO ABSOLU

Au zéro absolu l'effet d'un champ magnétique sur une assemblée de grains dépend essentiellement de la distribution des champs d'anisotropie. Compte tenu des cycles d'hystérésis de chaque grain, il est évident qu'il est nécessaire d'appliquer un champ supérieur au champ d'anisotropie maximal H_m pour saturer l'ensemble des grains au zéro absolu. Nous verrons que ce champ peut être très grand.

2.7. SUPERPARAMAGNETISME DES GRAINS ULTRAFINS ANTIFERROMAGNETIQUES (II.1)

En dessous de sa température de blocage, le grain antiferromagnétique a les propriétés que nous venons de décrire. Au-dessus de sa température de blocage le grain est superparamagnétique.

La répartition des atomes magnétiques à l'intérieur des différents sous-réseaux se fait par une sorte de tirage au sort. Un grain ultrafin porte donc un moment M_g qui résulte de la compensation imparfaite des moments des différents atomes. Le nombre p d'atomes dont le moment participe à M_g est tel que $\overline{p^2} = n$: n étant le nombre d'atomes magnétiques par grain.

Si ce moment peut s'orienter librement dans toutes les directions de l'espace en raison de l'agitation thermique, le moment moyen induit par un champ est

$$\bar{M}_g = M_g \left(\coth \frac{M_g H}{kT} - \frac{kT}{M_g H} \right)$$

En champ faible la susceptibilité suivra une loi de Curie avec une constante de Curie $\frac{M^2}{3k}$ soit $\frac{n\mu^2}{3k}$ puisque $\bar{p}^2 = n$. La constante de Curie superparamagnétique qui n'existe qu'au-dessous de la température de Néel est égale à la constante de Curie déduite de l'étude du paramagnétisme à haute température des n atomes du grain au facteur $\frac{S}{S+1}$ près.

3. PROPRIETES EN CHAMP NUL D'UNE ASSEMBLEE DE GRAINS

L'application de la théorie des grains fins antiferromagnétiques aux régions de concentration accrue dans les alliages dilués antiferromagnétiques présente quelque difficulté car il n'existe pas de coupure nette entre ces régions et la solution solide. Nous n'avons pas ici un système de régions indépendantes les unes des autres. Elles sont en général couplées à la solution solide, elle aussi, antiferromagnétique. En effet, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la région de concentration accrue, la concentration locale diminue, mais les atomes magnétiques sont couplés entre eux, même dans les zones les plus pauvres.

Nous verrons plus loin que l'aimantation rémanente due au moment non compensé M_g , peut être très grande. L'énergie d'anisotropie de chaque région est donc beaucoup plus grande que l'énergie de couplage puisque l'aimantation rémanente existe. L'étude d'une telle assemblée de grains doit tenir compte de la distribution des champs d'anisotropie, des moments magnétiques et du champ de couplage avec la solution solide.

3.1. CAS DES REGIONS INDEPENDANTES (PAS DE CHAMP DE COUPLAGE $H_1 = 0$)

Nous représentons un grain dans le plan (M, H) par ses coordonnées (M_g, H_a) . Nous supposons comme Néel (II, 1) que la densité des grains est uniforme à l'intérieur d'une certaine région du plan (figure II, 1). De plus, afin de simplifier la fonction de distribution nous considérons que cette densité est nulle à l'extérieur de cette région du plan. Ce schéma permet d'écrire correctement les propriétés des grains pour des valeurs de H comprises entre $H_1 = 0$ et $H_2 = H_m$ et pour des valeurs de M_g comprises entre M_1 et M_2 ; M_1 et M_2 représentent respectivement la valeur minimale et la valeur maximale de M . La fraction des grains dont le moment est compris entre M et $M + dM$ et dont le champ d'anisotropie est compris entre H et $H + dH$ est égale à $\frac{dM \cdot dH}{(M_2 - M_1)H_2}$. Dans ce plan, tous les grains qui, en champ extérieur nul, ont un temps de relaxation égal au temps de mesure sont représentés par l'hyperbole équilatère $M_g H_a = 50 \text{ kT}$. A une température T , tous

les grains tels que $MH > 50 \text{ kT}$ sont bloqués. Leur nombre est déterminé par la fraction d'aire du rectangle située au-delà de l'hyperbole équilatère par rapport à l'origine. Tous les grains dont le point représentatif se trouve du côté de l'origine par rapport à l'hyperbole équilatère sont superparamagnétiques.

A partir d'une telle distribution il est possible de déterminer à chaque température la valeur de l'aimantation rémanente.

3.2. CAS DES REGIONS COUPLEES A LA SOLUTION SOLIDE

Nous allons essayer maintenant de tenir compte du champ de couplage entre régions.

Ce qui va compter dans l'orientation des grains c'est la différence ou la somme du champ d'anisotropie et du champ de couplage. Le champ de couplage agit sur les atomes magnétiques aux frontières des régions. Il vaut donc mieux le considérer comme un champ d'anisotropie plutôt qu'un champ extérieur ; ceci nous amène en quelque sorte à faire le produit de convolution de la distribution précédente par la distribution des champs de couplage. Si nous considérons de tels grains au zéro absolu ayant été refroidis en champ extérieur nul, ils sont tous dirigés suivant le sens du champ de couplage et ne donnent pas lieu à une aimantation rémanente par suite du caractère anti-ferromagnétique du couplage. Saturons l'échantillon dans un champ extérieur. Les grains qui contribuent à l'aimantation rémanente sont ceux dont le champ d'anisotropie est supérieur au champ de couplage. Tous les grains dont le champ d'anisotropie est inférieur au champ de couplage ne prennent pas, après coupure du champ appliqué, une orientation privilégiée et ne contribuent pas à la rémanente.

Compte tenu de ces considérations, nous nous fixons la distribution des champs effectifs (anisotropie plus couplage). Lorsque tous les grains sont orientés dans la direction du champ, ils sont soumis au champ effectif d'anisotropie, qu'on suppose, pour simplifier, uniformément distribué dans l'intervalle $-H_1, +H_2$ du plan (M, H) . Nous verrons plus loin que cette représentation est assez compatible avec l'expérience. Le calcul est présenté dans le paragraphe suivant. Pour revenir aux grains indépendants, il suffit de remplacer H_1 par zéro dans les formules et de garder H_2 .

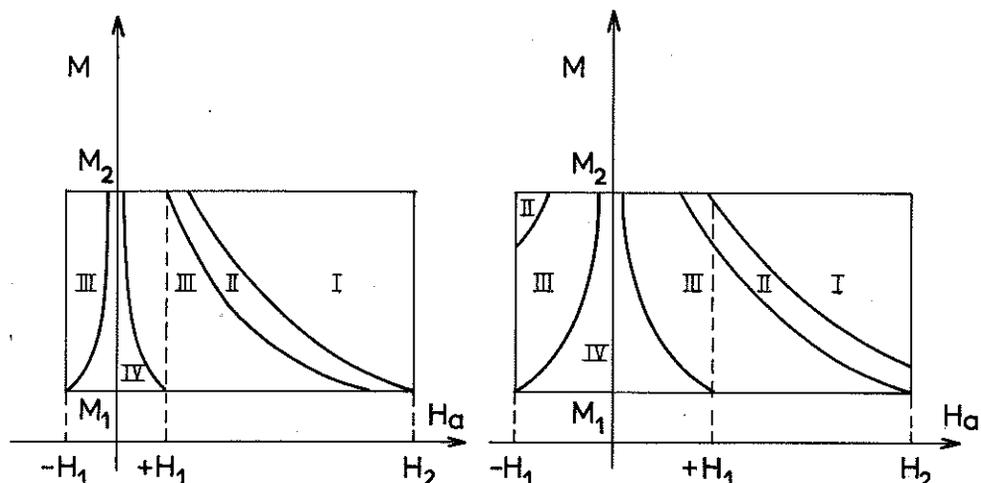
3.3. VARIATION DE L'AIMANTATION REMANENTE AVEC LA TEMPERATURE

Les différentes hyperboles équilatères tracées dans le plan (M, H) délimitent les différents domaines d'intégration (figure II, 1).

1ère hypothèse

$$0 < \frac{M_1 H_1}{50k} < \frac{M_2 H_1}{50k} < \frac{M_1 H_2}{50k} < \frac{M_2 H_2}{50k} \quad (\text{figure II, 1})$$

La contribution à la rémanente d'un élément d'aire du plan (M, H) est $\frac{dH}{H_1 + H_2} \frac{dM}{M_2 - M_1} M\alpha$; α est un coefficient géométrique qui caractérise le rapport entre l'aimantation rémanente et la somme des moments M_j au zéro absolu. Lorsqu'on a affaire à une assemblée de grains à anisotropie uniaxiale et dont les axes sont également repartis dans toutes les directions de l'es-



Domaines d'intégration

1^{ère} hypothèse.

Domaines d'intégration

2^{ème} hypothèse.

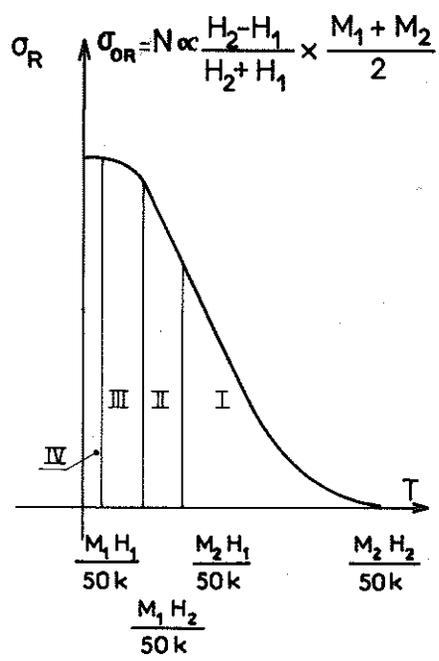
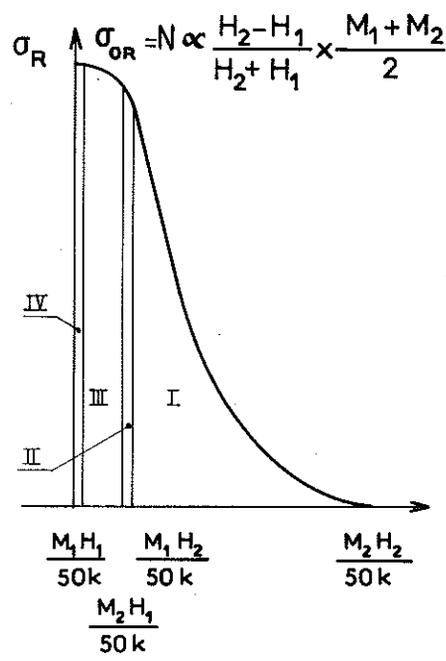


Figure II,1 - Domaines d'intégration dans le plan (M_y , H_y).

pace, ce coefficient peut être calculé de manière rigoureuse ; il est égal à $1/2$. L'expérience fournit d'ailleurs cette valeur. Nous l'avons vérifiée nous même sur des précipitations ferromagnétiques de cobalt dans le cuivre. Comme il n'y a pas de direction privilégiée dans les alliages polycristallins que nous étudions car il n'y a pas d'étirage ni de trempe depuis l'état liquide dans un champ magnétique, nous prenons toujours $\alpha = 1/2$ dans les applications numériques. Si on suppose qu'il existe plusieurs axes de facile aimantation, on trouve que α est supérieur à $1/2$. Il y a donc une indétermination sur la valeur de α .

Domaine I Pour une température T telle que $\frac{M_1 H_2}{50k} < T < \frac{M_2 H_2}{50k}$

$$\sigma_R(T) = \frac{\alpha N}{2(H_1 + H_2)} \left[M_2 H_2 - 100 kT + \frac{(50kT)^2}{H_2 M_2} \right] \cdot \frac{M_2}{M_2 - M_1}$$

Domaine II Pour une température T telle que $\frac{M_2 H_1}{50k} < T < \frac{M_1 H_2}{50k}$

$$\sigma_R(T) = \frac{\alpha N (M_1 + M_2) H_2}{2 (H_1 + H_2)} - N\alpha \frac{50 kT}{H_1 + H_2}$$

Domaine III Pour une température T telle que $\frac{M_1 H_1}{50k} < T < \frac{M_2 H_1}{50k}$

$$\sigma_R(T) = \frac{N\alpha [H_2 (M_2^2 - M_1^2) - M_2^2 H_1]}{2 (M_2 - M_1) (H_1 + H_2)} + \frac{N\alpha 50 kT M_1}{(H_1 + H_2) (M_2 - M_1)} - \frac{N\alpha (50 kT)^2}{2H_1 (H_1 + H_2) (M_2 - M_1)}$$

Domaine IV Pour une température T telle que $0 < T < \frac{M_1 H_1}{50k}$

$$\sigma_{0R} = N\alpha \frac{H_2 - H_1}{H_2 + H_1} \cdot \frac{M_1 + M_2}{2}$$

Parmi tous les grains qui se bloquent dans ce dernier intervalle, aucun ne participe à la rémanente. L'aimantation rémanente reste constante dans cet intervalle.

La courbe obtenue a donc l'allure de celle qui est décrite figure II, 1.

Deuxième hypothèse :

$$0 < \frac{M_1 H_1}{50k} < \frac{M_1 H_2}{50k} < \frac{M_2 H_1}{50k} < \frac{M_2 H_2}{50k}$$

Les différents domaines d'intégration sont représentés figure II, 1.

Pour le domaine I $\frac{M_2 H_1}{50k} < T < \frac{M_2 H_2}{50k}$

$$\sigma_R(T) = \frac{N\alpha}{2(H_1 + H_2)} \left[M_2 H_2 - 100 kT + \frac{(50kT)^2}{H_2 M_2} \right] \cdot \frac{M_2}{M_2 - M_1}$$

Pour le domaine II $\frac{M_1 H_2}{50k} < T < \frac{M_2 H_1}{50k}$

$$\sigma_r(T) = \frac{N\alpha}{2 (H_1 + H_2) (M_2 - M_1)} \left[M_2^2 (H_2 - H_1) - (50 kT)^2 \frac{H_2 - H_1}{H_1 H_2} \right]$$

Pour le domaine III $\frac{M_1 H_1}{50k} < T < \frac{M_1 H_2}{50k}$

$$\sigma_r(T) = \frac{N\alpha}{(M_2 - M_1) (H_1 + H_2)} \left[\frac{H_2 - H_1}{2} M_2^2 - \frac{H_2 M_1^2}{2} + 50 kT M_1 - (50 kT)^2 \frac{1}{2 H_1} \right]$$

Pour le domaine IV $0 < T < \frac{M_1 H_1}{50k}$

$$\sigma_{0R} = N\alpha \frac{H_2 - H_1}{H_2 + H_1} \cdot \frac{M_1 + M_2}{2}$$

L'aimantation rémanente ne varie pas dans cet intervalle de température .

Cas où $M_1 = 0$ et $H_1 \neq 0$

Pour $0 < T < \frac{M_2 H_1}{50k}$

$$\sigma_r(T) = \frac{N\alpha}{2 (H_1 + H_2) M_2} \left[M_2^2 (H_2 - H_1) - (50 kT)^2 \frac{H_2 - H_1}{H_2 H_1} \right]$$

Dans l'hypothèse de l'existence d'un couplage, à condition que H_1 ne soit pas nul et que H_1 , H_2 et M_2 ne varient pas avec la température on doit observer un effet de saturation de l'aimantation rémanente aux températures voisines du zéro absolu.

L'aimantation rémanente peut même rester constante jusqu'à une température égale à $\frac{M_1 H_1}{50k}$ si M_1 est différent de zéro, ce qui est tout à fait possible lorsqu'il existe une large fraction ferromagnétique à l'intérieur des régions antiferromagnétiques.

Application à une assemblée de grains indépendants ; cas où $M_1 = 0$, $H_1 = 0$, $H_2 = H_m$.

$$\sigma_r(T) = \frac{N\alpha}{2 H_m} \left[M_2 H_m - 100 kT + \frac{(50 kT)^2}{H_m M_2} \right]$$

Près du zéro absolu le terme en T^2 est très petit ; il ne représente que la fraction $\frac{T}{2 T_b}$ du terme linéaire ($T_b = \frac{M_2 H_m}{50k}$) ; l'aimantation rémanente croît donc linéairement quand la température s'approche du zéro absolu.

Cas où $M_1 \neq 0$, $H_1 = 0$, $H_2 = H_m$

Pour $T > \frac{M_1 H_2}{50k}$ la formule est la même que dans le cas $M_1 = 0$, $H_1 = 0$, $H_2 = H_m$.

Pour $0 < T < \frac{M_1 H_2}{50k}$, l'aimantation rémanente décroît linéairement. Le coefficient de T est le même que dans le cas précédent. L'extrapolation de cette droite jusqu'à l'intersection avec l'axe des températures fournit une température T'_8 telle que

$$T'_8 = \frac{H_m (M_1 + M_2)}{100k} = \frac{H_m \overline{M}_g}{50k}$$

Si les moments sont compris entre 0 et M_2 comme dans une assemblée de grains antiferromagnétiques

$$2T'_8 = T_8 = \frac{M_2 H_m}{50k}$$

Si les moments sont compris entre M_1 et M_2 comme dans une assemblée de grains ferromagnétiques

$$T'_8 > \frac{1}{2} T_8$$

A partir des phénomènes de blocage au voisinage du zéro absolu, il est donc possible de déterminer les différents paramètres de la distribution.

4. AUTRES PROPRIETES D'UNE ASSEMBLEE DE GRAINS FINS (II. 1)

4.1. EFFET DU TEMPS SUR L'AIMANTATION REMANENTE

Si le modèle de grains appliqué aux alliages antiferromagnétiques est valable, on doit pouvoir observer l'ensemble des propriétés des grains fins et notamment l'influence des fluctuations thermiques au cours du temps sur l'aimantation rémanente à une température donnée. Des phénomènes de trainage magnétique doivent exister même à très basses températures.

Dans un champ nul l'équation de l'hyperbole représentant les grains de même temps de relaxation est $M_g H_a = (Q + \log t_0) 2kT$. Au bout du temps t_0 on mesure l'aimantation rémanente. Au bout d'un temps t plus long, seuls les grains dont le temps de relaxation est supérieur à t participent encore à l'aimantation rémanente. L'hyperbole $M_g H_a = (Q + \log t) 2kT$ constitue la frontière entre les grains dont le temps de relaxation est supérieur à t , et ceux dont le temps de relaxation est inférieur à t . La diminution d'aimantation rémanente entre les temps t et t_0 est proportionnelle à l'aire comprise entre les deux hyperboles c'est-à-dire à $(\log t - \log t_0)$.

L'aimantation rémanente à une température donnée décroît donc linéairement avec le logarithme du temps.

4.2. EFFETS COMPARES D'UNE TEMPERATURE CROISSANTE ET DU TEMPS SUR L'AIMANTATION REMANENTE

A partir d'une température donnée il est possible d'obtenir une diminution de l'aimantation rémanente soit par un recuit, soit par effet du temps.

Néel a montré que les effets comparés du recuit et de l'effet du temps peuvent s'expliquer sous la forme suivante :

$$\frac{d\sigma_R}{d(\log t)} \Big/ \frac{d\sigma_R}{dT} = \frac{Q + \log \tau}{T} \text{ quand } M_g \text{ est indépendant de } T.$$

Cette relation est indépendante de la valeur initiale du moment rémanent. Elle permet de déterminer Q.

4.3. INFLUENCE DU CHAMP SUR L'AIMANTATION REMANENTE AU ZERO ABSOLU

L'application d'un champ h a pour effet d'aligner tous les moments des grains dont le champ d'anisotropie est inférieur à h . Partons d'un ensemble de grains ayant été refroidi en champ nul jusqu'au zéro absolu. Appliquons un champ h de manière isotherme. L'aimantation rémanente obtenue est proportionnelle à h et égale à

$$\sigma_R(h) = \alpha N_g \overline{M}_g \cdot \frac{h}{H_m}$$

4.4. CYCLE D'HYSTERESIS DE L'AIMANTATION REMANENTE D'UN ENSEMBLE DE GRAINS INDEPENDANTS AU ZERO ABSOLU

Ce cycle est tracé en mesurant l'aimantation rémanente σ_R qui subsiste après suppression du champ appliqué. Partons de l'aimantation rémanente obtenue après application d'un champ h . Appliquons un champ inverse inférieur à h ; on voit facilement que la décroissance de l'aimantation rémanente sera linéaire en fonction du champ inverse. Le champ H_r nécessaire pour annuler σ_R après saturation est égal à $\frac{1}{2} H_m$. Le cycle d'hystérésis a la forme d'un parallélogramme.

Si le modèle de distribution que nous avons choisi est valable, on doit encore observer un cycle d'hystérésis de cette forme même si le champ appliqué est égal au plus grand champ d'anisotropie H_m .

4.5. CAS DES GRAINS DONT L'AXE DE REVOLUTION EST PERPENDICULAIRE A LA DIRECTION DU CHAMP

Un tel grain prend une aimantation proportionnelle au champ extérieur h tant que $h < H_a$. Quand $h > H_a$, cette aimantation continue de croître pour un grain antiferromagnétique. Une assemblée de tels grains ajoutent à l'aimantation irréversible des grains d'axes parallèles une aimantation réversible.

Nous avons vérifié pour beaucoup d'alliages dilués qu'après saturation l'aimantation totale en champ inverse décroît linéairement ainsi que l'aimantation rémanente. Par différence, il s'ensuit donc que la distribution des grains est telle que l'aimantation réversible de l'assemblée de grains est proportionnelle au champ.

4.6. AIMANTATION ACQUISE PAR UNE ASSEMBLEE DE GRAINS INDEPENDANTS DANS UN CHAMP INVERSE h AU ZERO ABSOLU : CHAMP COERCITIF

Compte tenu de ce que l'on vient de voir on peut dire que

$$M = \alpha I_s - \frac{2h}{H_m} \alpha I_s - \chi h$$

χ est la susceptibilité réversible de l'assemblée de grains; I_s est l'aimantation rémanente au zéro absolu.

Le champ coercitif correspond à $M = 0$. Il est égal à

$$H_c = \frac{\alpha I_s H_m}{\chi H_m + 2 \alpha I_s}$$

alors que le champ H_r , nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente est égal à $\frac{H_m}{2}$.

Le champ coercitif est donc beaucoup plus petit que le champ d'anisotropie moyen des grains.

BIBLIOGRAPHIE

- (II.1) L. NEEL - Ann. Géoph, 5, 1949, p. 99.
- (II.2) L. NEEL - C.R., 252, 1961, p. 4075.
- (II.3) L. NEEL - C.R., 253, 1961, p. 9.
- (II.4) L. NEEL - C.R., 253, 1961, p. 203.
- (II.5) L. NEEL - Physique des basses températures - 1961 - Gordon and Breach - New-York.

CHAPITRE III

L'ALLIAGE Au-Fe

D'anciennes expériences (I. 9), (III. 1) ont montré que l'alliage Au-Fe obéit à des lois de Curie-Weiss dans l'état paramagnétique. Le moment magnétique effectif déduit de ces lois aux plus faibles concentrations et à basses températures est compris entre 3 et $3,6 \mu_B$ (III. 2). Ce moment augmente avec la concentration de fer (III. 1). Cet accroissement est dû à la présence d'un nombre de plus en plus grand de groupes d'atomes de fer couplés de manière ferromagnétique, qui se comportent comme des spins 2S, 3S, 4S etc.. Les valeurs les plus faibles du moment observé sont à peine supérieures au moment effectif $2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$ où $S = 1$. Les constantes de Curie mesurées à très hautes températures pour des alliages plus concentrés fournissent un moment effectif égal à $4,9 \mu_B$ (III. 3). Il y a donc une large imprécision sur la valeur du moment magnétique du fer dans l'or. Les températures de Curie paramagnétiques quant à elles, diffèrent aussi d'un auteur à l'autre. Mais on peut noter qu'aux faibles concentrations, leur signe est négatif alors qu'il est positif aux fortes concentrations (III. 1, 2). Il ne faut pas s'étonner de l'irreproductibilité des valeurs de la température de Curie, car on sait que les lois de Curie-Weiss dans les alliages dilués ne sont suivies qu'approximativement. La même dispersion a été observée dans les cuivre-manganèse (III. 4). Le signe positif de la température de Curie paramagnétique ne signifie pas que l'alliage est ferromagnétique à basses températures. Il en est de même dans les alliages cuivre-manganèse ; personne n'a pour autant mis en doute l'existence de l'antiferromagnétisme dans ce système. D'ailleurs Blandin, Friedel (I. 6) ont justifié ce signe positif de la température de Curie paramagnétique qui n'est nullement en contradiction avec l'existence de l'ordre antiferromagnétique. Des études par effet Mössbauer (III. 5, 6) ont montré que ces alliages sont ordonnés et que la température de transition n'est pas proportionnelle à la concentration, tout au moins pour les concentrations supérieures à 1 %. Un champ de 100 kOe (III. 7) ne suffit pas pour saturer l'aimantation à 1,2°. Il en est de même pour un champ de 25 kOe à 0,05°K (III. 8). L'alliage est donc antiferromagnétique mais, il possède aussi un large caractère ferromagnétique surtout aux fortes concentrations (III. 7, 8).

Dans les alliages Or-Fer (I. 19) comme dans les alliages cuivre-manganèse, un maximum de résistivité existe pour des concentrations de l'ordre de 0,1 % (III. 9). Ce maximum est d'ailleurs situé à la même température pour une même concentration de soluté. Dans une publication récente (III. 10), nous avons montré que les chaleurs spécifiques entre 1 et 4°K sont encore semblables à celles des cuivre-manganèse. Il n'y a donc pas de différence fondamentale entre les propriétés de ces deux systèmes ; il s'agit bien du même type d'ordre magnétique à basse température. La seule diffé-

rence importante réside dans le signe de l'interaction directe entre les proches voisins de manganèse (III.11) et les proches voisins de fer (III.3). Dans le premier cas le couplage est négatif ; dans le deuxième cas il est positif. Au fur et à mesure que la concentration augmente, les regroupements d'atomes sont plus importants, qu'il y ait ou non une tendance à la ségrégation.

On peut donc s'attendre à ce que les propriétés des alliages plus concentrés d'or-fer (8 % par exemple) soient différentes de celles des cuivre-manganèse. Aux concentrations supérieures à 15 % les amas de fer ou de manganèse peuvent être "infinis" (IV.17) (III.12). Les alliages ont alors des propriétés opposées ; les premiers sont ferromagnétiques, les seconds antiferromagnétiques.

Parmi les différentes propriétés magnétiques de l'alliage Au-Fe, c'est encore le caractère ferromagnétique qui a le plus intrigué les différents auteurs. Pour élucider ce point fondamental nous avons étudié un alliage à 8 % de fer.

5. PHENOMENE FONDAMENTAL : ACCROISSEMENT DU CARACTERE FERROMAGNETIQUE A BASSES TEMPERATURES APRES SIMPLE VIEILLISSEMENT DE L'ALLIAGE A LA TEMPERATURE ORDINAIRE

5.1. L'AIMANTATION

Nous avons représenté (figure III,1) l'aimantation observée à 1,2°K après différentes expériences. L'échantillon a été étudié entre 2°K et 4°K quelques jours après trempe, puis, de nouveau à basses températures, après un séjour à la température ordinaire. Son aimantation a augmenté de 0,5 % (courbe notée I figure III,1).

Une troisième expérience avait pour but d'étudier l'alliage entre 1°K et 77°K. L'aimantation observée est de 50 % supérieure (courbe II, figure III,1). Dans une quatrième expérience, nous avons mesuré l'aimantation à basse température après recuit de 14 heures à 100°C. Elle s'est encore accrue de 19 % (courbe III, figure III,1).

Dans une cinquième expérience nous avons repris l'échantillon après un séjour prolongé à la température ordinaire. Son aimantation a encore varié de 2 %. Entre la courbe I et la courbe III, l'aimantation a augmenté de 80 %, et ceci pour toutes les valeurs du champ magnétique comprises entre 0 et 25 kOe. L'aimantation mesurée atteint 2,5 u.e.m. dans 25 kOe alors que le fer introduit dans l'alliage a une aimantation à saturation de 4,8 u.e.m. en supposant un moment par atome de $2\mu_B$ (III.6).

5.2. LA DECROISSANCE, AU COURS DU VIEILLISSEMENT, DU CHAMP INVERSE NECESSAIRE POUR ANNULER L'AIMANTATION REMANENTE

Les cycles d'hystérésis de l'aimantation rémanente ont la forme générale des cycles prévus par la théorie des grains fins (figure V,11). Ils peuvent être schématisés par deux horizontales et deux portions de droites obliques. Dans le cadre du modèle du chapitre II, le champ H_c nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente au zéro absolu constitue une mesure de la valeur moyenne du champ d'anisotropie. Entre la première et la dernière expérience H_c est passé de 11,5 kOe à 7,9 kOe (figure III,2).

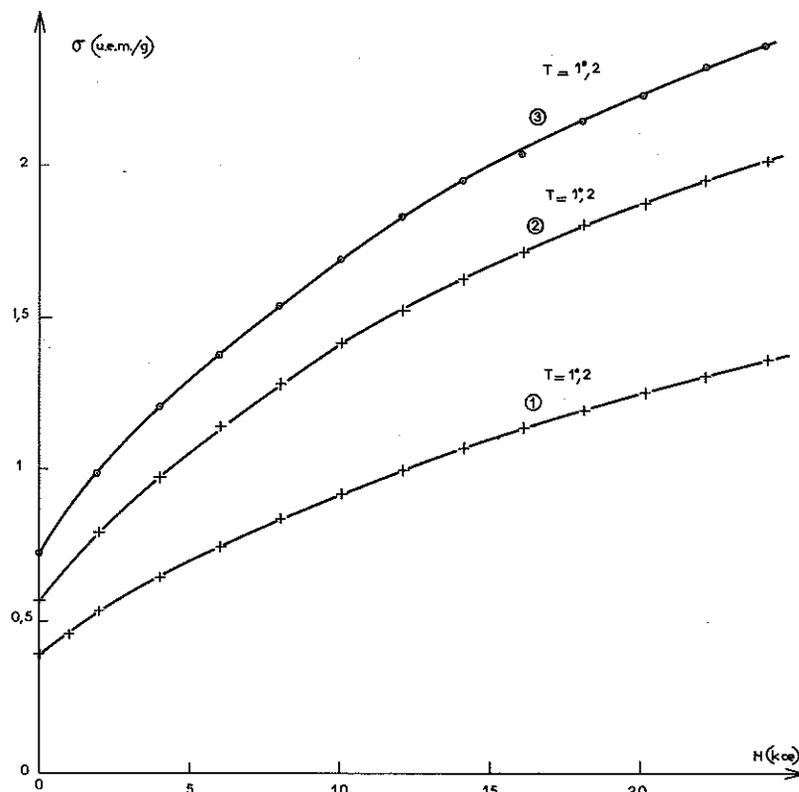


Figure III, 1 - Effets des traitements thermiques sur l'aimantation à 1, 2°K de $\text{Au}_{92}\text{Fe}_8$.

5.3. LE SUPERPARAMAGNETISME AU-DESSUS DE LA TEMPERATURE T_b D'APPARITION DE L'AIMANTATION REMANENTE

L'étude du paramagnétisme de ces alliages montre qu'au-dessus de T_b la susceptibilité croît beaucoup plus vite que suivant une loi de Curie. Dans la mesure où l'on peut se permettre de tracer une droite parmi les points représentant l'inverse de la susceptibilité initiale entre 27 et 77°K (figure III, 3), on obtient une température de Curie paramagnétique positive de l'ordre de 20°K. Cette température est tout à fait compatible avec celle qui est observée par d'autres auteurs dans le système Au-Fe pour des concentrations du même ordre de grandeur (III, 1). Les constantes de Curie que l'on déduit des lois de Curie-Weiss correspondent à des moments moyens par atome de fer de l'ordre de $7\mu_B$ pour la courbe II et de l'ordre de $9\mu_B$ pour la courbe III (figure III, 3). Les courbes d'aimantation montrent d'ailleurs qu'il existe des phénomènes d'ordre magnétique même à 77°K puisque l'aimantation n'est pas proportionnelle au champ magnétique (figure III, 4).

Une migration des atomes de fer se produit dans cet alliage même à la température ordinaire. Il ne s'agit pas d'une solution solide en équilibre comme de nombreux auteurs l'ont supposé. Des regroupements se produisent

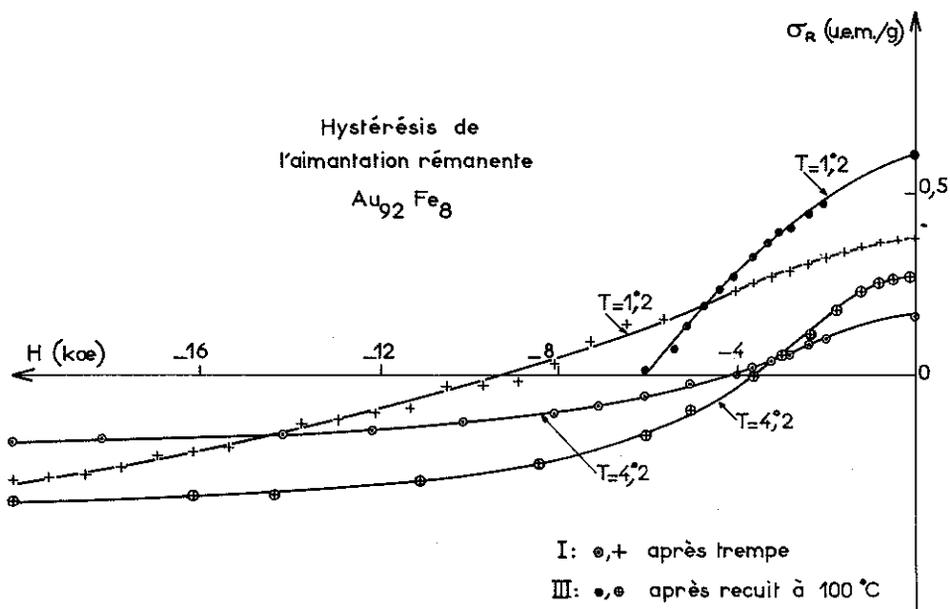


Figure III, 2 - Effets des traitements thermiques sur le champ inverse nécessaire pour annuler σ_R - $Au_{92}Fe_8$.

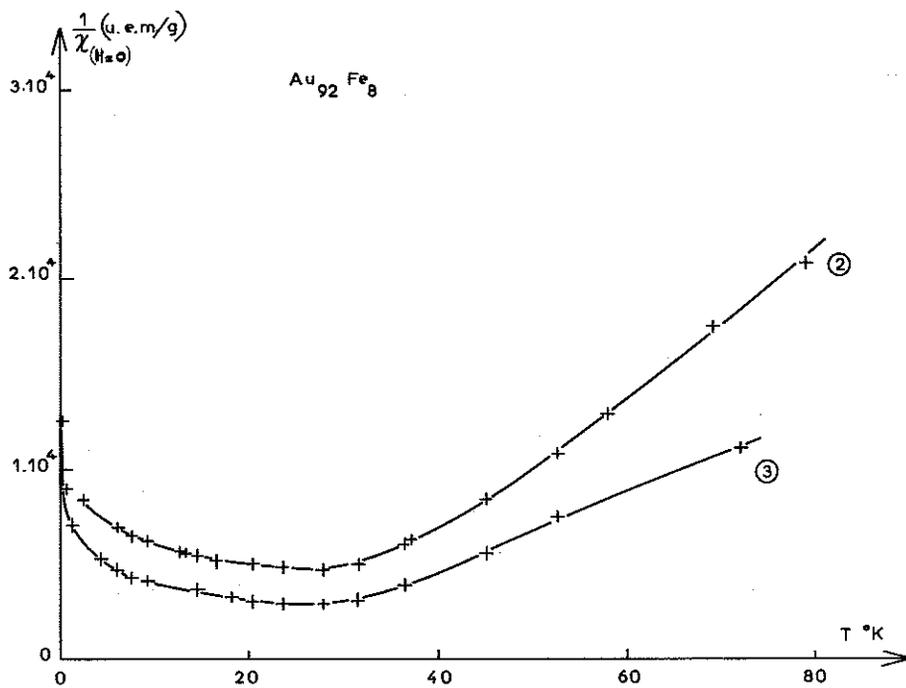


Figure III, 3 - Inverse de la susceptibilité initiale - $Au_{92}Fe_8$.

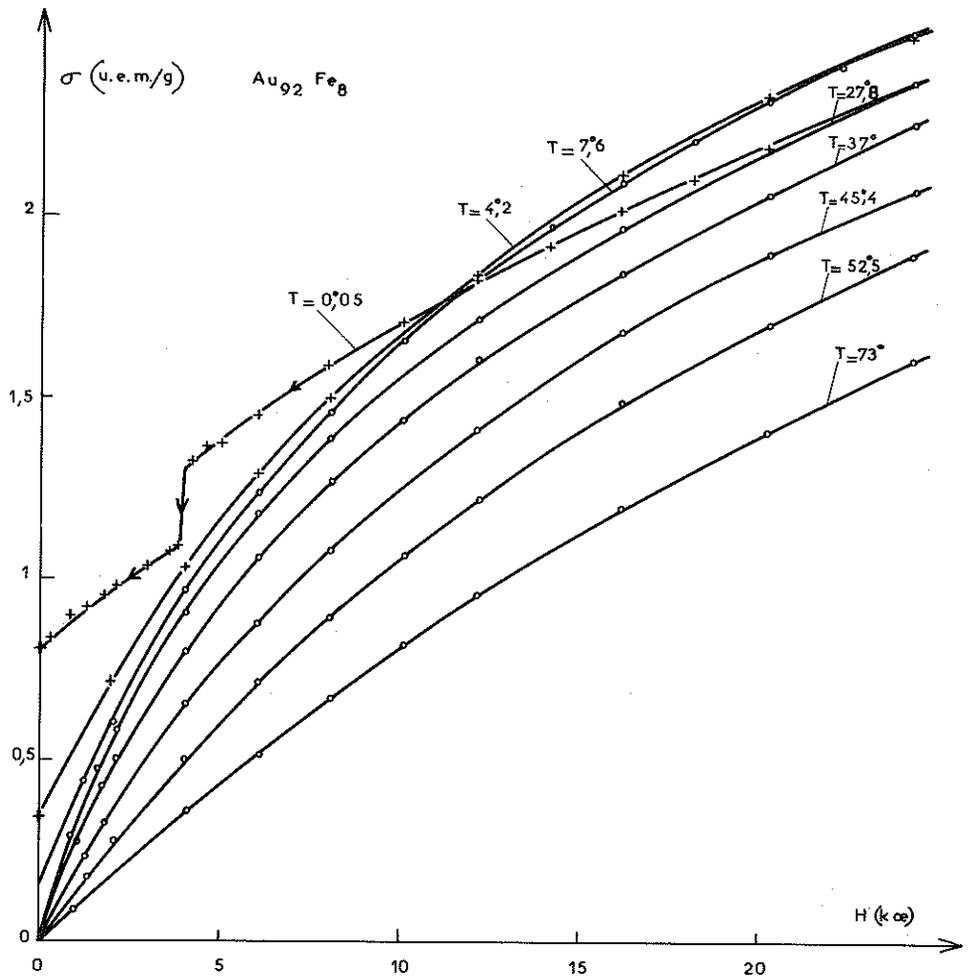


Figure III, 4. - Courbes d'aimantation de $Au_{92}Fe_8$ en fonction du champ.

au fur et à mesure que l'alliage vieillit ; les mesures magnétiques y sont particulièrement sensibles en raison du couplage ferromagnétique des atomes de fer proches voisins.

6. ANTIFERROMAGNETISME

6.1. L'ANTIFERROMAGNETISME DE L'ALLIAGE Au-Fe

On pourrait penser que les phénomènes ferromagnétiques masquent l'antiferromagnétisme de la solution solide. Un examen plus attentif des courbes d'aimantation (figure III, 4) montre que l'aimantation dans les champs élevés passe par un maximum vers $10^{\circ}K$ puis décroît de 5 % jusqu'au zéro absolu. La décroissance de l'aimantation avec la température n'est pas explicable par un modèle essentiellement ferromagnétique. De plus, alors que

dans 25 kOe l'aimantation rémanente reste saturée, une susceptibilité réversible importante existe encore à 0,05°K (figure III,4 et V,1). Henry (III.7) a déjà observé qu'à 1,2°K un champ de 100 kOe est insuffisant pour saturer l'alliage. Nous observons une propriété identique à 0,05°K puisque l'aimantation maximale mesurée dans 25 kOe ne représente que 50 % de l'aimantation à saturation totale dans l'hypothèse où l'atome isolé porte un moment de $2\mu_B$. Il existe donc de larges interactions négatives dans ce système.

6.2. LA TEMPERATURE DE NEEL DE L'ALLIAGE

Des mesures par effet Mössbauer, on a pu déduire les températures de Néel de l'alliage ; celle du 8 % se situe au voisinage de 29°K. Il s'agit sensiblement de la température du maximum de la susceptibilité initiale ou encore de la température d'apparition de l'aimantation rémanente (III.8) (figure III,5).

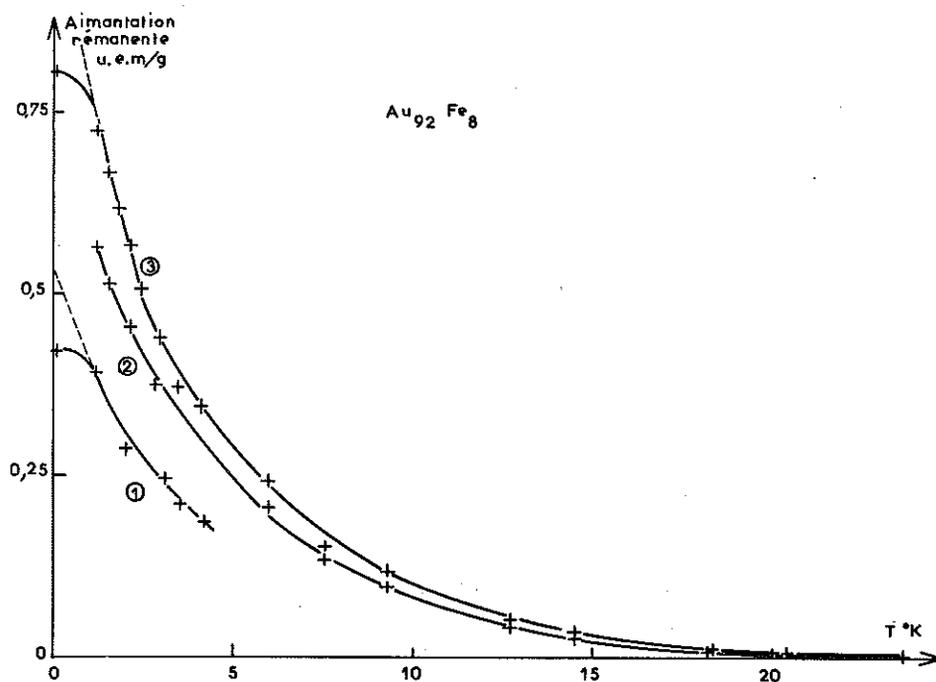


Figure III,5 - Aimantation rémanente et traitements thermiques-Au₉₂Fe₈.

Il y a donc correspondance entre les températures de transition déduites de l'étude du spectre Mössbauer et les températures d'apparition de la rémanente. Les phénomènes d'ordre qui persistent au-dessus de T_0 ne peuvent exister que dans des régions isolées de l'alliage ; s'il en était autrement, le spectre Mössbauer aurait révélé la présence d'atomes de fer dont le moment est bien bloqué. Par contre, en raison du temps de relaxation très court des régions superparamagnétiques le spectre Mössbauer en champ nul ne permet pas de distinguer le superparamagnétisme du paramagnétisme ordinaire (III.13,14).

7. LES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DE L'AIMANTATION REMANENTE DE L'ALLIAGE Au-Fe 8 %

7.1. LE TRAINAGE MAGNETIQUE

Nous avons reporté figure III, 6 l'aimantation rémanente σ_r en fonction de $\log t$. σ_r décroît linéairement avec $\log t$. Cette propriété est en contradiction apparente avec les résultats du spectre Mössbauer qui ne laisse pas apparaître de composante paramagnétique à 2°K.

7.2. LA VARIATION DE L'AIMANTATION REMANENTE AVEC LA TEMPERATURE

La courbe de l'aimantation rémanente en fonction de la température a une forme proche de celle que l'on peut attendre d'une assemblée de grains de moment M , dont les champs d'anisotropie H sont uniformément distribués dans une région du plan (M, H) . Il n'est pas possible d'attribuer la décroissance de σ_r avec la température à la variation thermique de l'aimantation spontanée de ces régions

L'étude du rapport $\frac{d\sigma_r}{dT} / \frac{d\sigma_r}{d \log t}$ montre que nous avons bien un phénomène de fluctuations thermiques. Cette quantité est égale à $\frac{Q + \log t}{T}$ avec $Q = 20$ conformément à la théorie de Néel (II.1). Les énergies d'anisotropie des régions dont la température de blocage est T sont donc de l'ordre de 20 kT.

7.3. L'AIMANTATION REMANENTE EN DESSOUS DE 1°K

De 4 à 1°K il y a croissance régulière de l'aimantation rémanente. Puis, en dessous de 1°K, elle se sature (figure III, 5). Cet effet de saturation est incompatible avec l'hypothèse d'une assemblée de grains dont les champs d'anisotropie sont régulièrement distribués entre 0 et H_m . Une distribution de champ H comprise entre $-H_1, +H_2$ ou entre $+H_1, +H_2$ explique beaucoup mieux cet effet de saturation (voir 3.2).

7.4. L'AIMANTATION THERMOREMANENTE (A. T. R.) ET L'AIMANTATION REMANENTE ISOTHERME (A. R. I.)

Nous avons refroidi l'échantillon 1 dans 20 kOe, de 77°K à 1,2°K. L'application isotherme d'un champ opposé de 25 kOe donne sensiblement la même rémanente que celle qui est obtenue par refroidissement sous champ. On peut donc observer la même aimantation rémanente par refroidissement sous champ que par aimantation isotherme, à condition que les champs appliqués soient assez grands pour saturer dans les deux cas l'un l'A. T. R., l'autre l'A. R. I. L'A. T. R. et l'A. R. I. ont une origine identique - Ces propriétés sont analogues à celles des monodomains (III.1, 2).

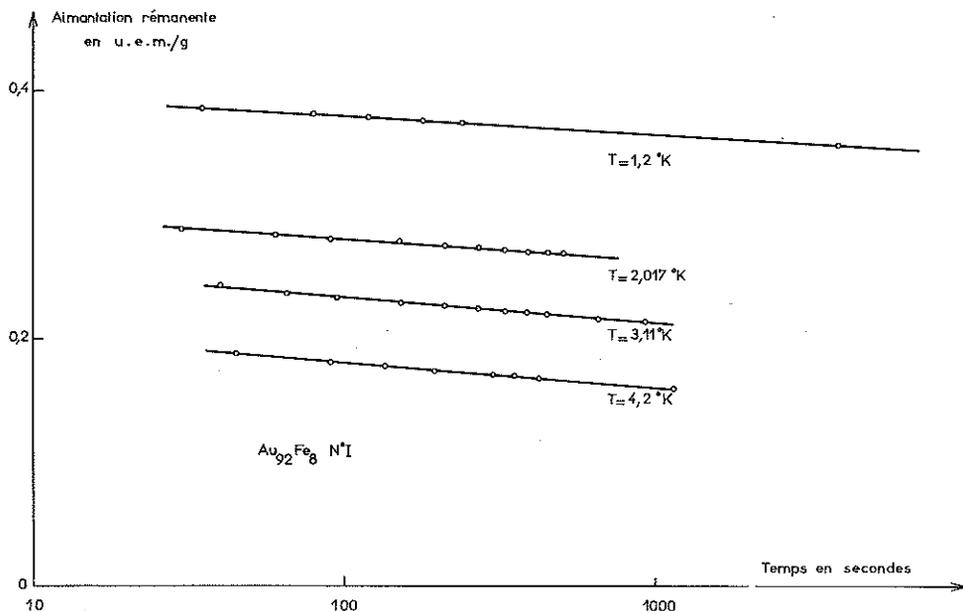


Figure III, 6 - Trainage magnétique en champ nul- $\text{Au}_{92}\text{Fe}_8$.

8. INTERPRETATION DES PROPRIETES FERROMAGNETIQUES

8.1. BLOCAGE DU MOMENT DES AMAS FERROMAGNETIQUES

Le fait que l'aimantation au-dessus de T_N suit une loi de Curie-Weiss au lieu d'une loi de Curie laisse supposer que ces groupes ne sont pas indépendants. D'ailleurs, dans un modèle uniquement ferromagnétique, il serait difficile de justifier de grands champs d'anisotropie. Pour comprendre le blocage des amas à 25°K, il est nécessaire de faire intervenir une interaction à longue distance.

8.2. ORIGINE DE CE BLOCAGE

Blandin (I. 6, 8) a prévu que les amas "finis" du type paire, triplet d'atomes, doivent se comporter comme des spins 2S, 3S etc.. et se coupler aux autres atomes magnétiques de la même façon que les atomes isolés de spin S (voir chapitre I). On peut admettre qu'il en est de même pour des groupes plus importants car il n'y a pas de discontinuité dans la concentration au voisinage de ces groupes. Ce n'est d'ailleurs pas la première fois qu'un tel couplage est envisagé. Meiklejohn et Bean (III, 15, 16) ont montré que des grains de cobalt ferromagnétiques entourés d'oxyde de cobalt antiferromagnétique sont fortement couplés à l'oxyde, et donnent lieu à des phénomènes d'anisotropie ("exchange anisotropy") et d'aimantation thermorémanente. Kouvel (III, 11) a invoqué un phénomène du même type pour les alliages Cu-Mn, bien que les interactions aient une origine différente, en considérant que les régions

où l'ordre antiferromagnétique à courte distance prédomine, sont entourées par des domaines ferromagnétiques qui renferment les atomes de manganèse interagissant à longue distance. Ces deux types d'interaction correspondent à des températures de transition différentes ; l'anomalie magnétique à basse température et l'anomalie de résistivité à une température plus élevée sont bien expliquées par ce modèle. Mais il faut remarquer que le couplage antiferromagnétique entre atomes de manganèse proches voisins fait que le spin total d'un groupe d'atomes de manganèse est très faible. Il est alors impossible de distinguer ces régions dans une matrice antiferromagnétique.

Dans le système Au-Fe par contre, la valeur de l'aimantation à toutes les températures est très sensible à la présence de ces amas ferromagnétiques couplés avec la matrice antiferromagnétique. Lorsque les moments non compensés des domaines que nous avons considérés deviennent plus grands, l'aimantation rémanente mesurée est de plus en plus importante (figure III, 5) (II, 2), alors que la chaleur spécifique à basses températures n'est pas modifiée (III, 17) lorsqu'on passe de l'échantillon II à l'échantillon III. Cette propriété est une preuve à l'appui de la théorie de Klein-Brout (voir § 1.15).

8.3. LA REGION DE CONCENTRATION ACCRUE ET SES PROPRIETES MAGNETIQUES

La région ferromagnétique correspond à une zone où le fer est en concentration élevée ou à des amas. Il y a probablement variation continue de la concentration lorsqu'on passe des régions riches en fer aux régions beaucoup plus pauvres. Nous considérons ici qu'il y a seulement des fluctuations de concentration qui vont en s'amplifiant quand l'alliage vieillit et qui sont accompagnées aussi par la formation d'un plus grand nombre de paires, triplets, etc.

On peut alors expliquer les propriétés magnétiques de la petite région ferromagnétique en l'intégrant à une région plus vaste, riche en fer, de moment résultant non compensé M_0 et de champ d'anisotropie H_a . Dans une telle région, les couplages sont en moyenne plus forts que dans la solution solide en raison de la concentration accrue. Ce domaine porte un moment permanent M_0 qui est d'autant plus grand que la fraction ferromagnétique est plus grande. Sous l'action d'un champ extérieur, le moment M_0 s'oriente plus ou moins dans sa direction. Nous supposons que l'aimantation approximative d'un tel grain est $M = M_0 + \chi h$ dans les champs élevés. Sa frontière est mal définie ; des couplages plus ou moins grands avec la solution solide ont lieu. C'est pourquoi la théorie des grains fins monodomaines n'est pas directement applicable à un tel système.

8.4. ANISOTROPIE D'UNE REGION DE CONCENTRATION ACCRUE ET COUPLAGE AVEC LA SOLUTION SOLIDE

Considérons un alliage à 1,2°K ayant été préalablement soumis à 25 kOe. Son aimantation rémanente est maximale. Appliquons un champ inverse de - 2,3 kOe, puis notons l'aimantation observée pour chaque valeur de H croissante comprise entre - 2,3 kOe et + 25 kOe. Dans un système de domaines indépendants, un champ de + 2,3 kOe devrait permettre d'acquérir à nouveau l'aimantation irréversible perdue par application de - 2,3 kOe. Or un champ de 25 kOe est nécessaire pour revenir ensuite à l'aimantation rémanente maximale (figure III, 7). Il existe donc un couplage négatif car il est beaucoup

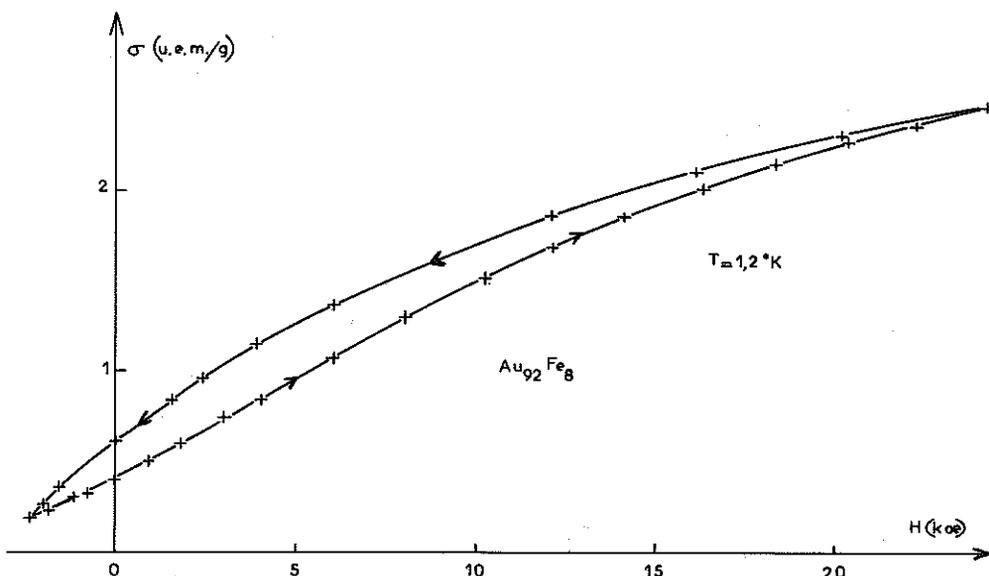


Figure III, 7 - Effet d'un petit champ inverse sur l'aimantation irréversible- $\text{Au}_{92}\text{Fe}_8$.

plus facile de désaimanter l'échantillon que de l'aimanter. Afin de simplifier le modèle, nous considérons que le champ de couplage est indépendant du champ extérieur dans les champs faibles. Partons d'un état désaimanté obtenu en refroidissant l'échantillon en champ nul. Dans cet état le champ de couplage de chaque grain a même sens que le champ d'anisotropie. Pour aligner les moments dans le sens du champ extérieur, il est nécessaire de vaincre à la fois le champ d'anisotropie H_a et le champ H_f de couplage aux frontières du grain. Il faut donc appliquer un champ h de l'ordre de $H_a + H_f$; lorsque l'on coupe le champ h , le grain garde l'orientation qu'il a acquise dans le sens de h ; si $H_a > H_f$, il y a une aimantation rémanente. Le grain est alors soumis au champ $H_a - H_f$; il est beaucoup plus sensible aux fluctuations thermiques dans cette position que dans la position opposée. La température de blocage du grain dépend donc essentiellement de $H_a + H_f$ alors que la variation thermique de l'aimantation rémanente dépend de la distribution de $H_a - H_f$. Ceci permet d'expliquer pourquoi à basse température les fluctuations thermiques ont un très grand effet sur l'aimantation rémanente, laissant croire à la présence d'une composante superparamagnétique; alors que dans l'état désaimanté, les fluctuations thermiques n'ont aucun effet sur l'orientation des moments, comme cela a été constaté par effet Mössbauer. On peut remarquer enfin qu'il doit exister aussi des grains pour lesquels H_f est supérieur à H_a et qui, bien que bloqués, ne contribuent pas à l'aimantation rémanente.

Les branches linéaires du cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente correspondent à une distribution uniforme du champ ($H_a - H_f$) entre deux valeurs. L'effet de saturation de l'aimantation rémanente en fonction de la température au voisinage du zéro absolu est la preuve que cette distribution est comprise entre deux valeurs différentes de zéro. Nous supposons que $H_a - H_f$ est compris entre $-H_1$ et $+H_2$. L'hypothèse d'une distribution comprise entre $+H_1$ et $+H_2$ s'élimine facilement en remarquant que les courbes d'aimantation obtenues en champ décroissant après saturation semblent conduire à une va-

leur de la rémanente beaucoup plus élevée que celle que l'on obtient réellement. Des retournements irréversibles se produisent qui amènent la rémanente à des valeurs plus faibles (figure III, 4).

Un grain soumis au champ $H_a - H_f$ contribue à l'aimantation rémanente à une température T si $1/2 M_0 (H_a - H_f) \simeq 25$ kT. Nous avons déjà examiné ces problèmes au chapitre précédent et calculé la variation thermique de l'aimantation rémanente dans différentes hypothèses.

9. DETERMINATION DES DIFFERENTS PARAMETRES H_1 , H_2 , M_2 de la distribution.

Nous ne nous occupons ici que de l'alliage dont les aimantations sont repérées sur les figures par le nombre III.

9.1. CYCLE D'HYSTERESIS DE L'AIMANTATION REMANENTE AU ZERO ABSOLU

Tant que le champ inverse h est inférieur à H_1 l'aimantation rémanente doit rester constante. C'est sensiblement ce que l'on observe (figure V, 9). Quand h est supérieur à H_1 l'aimantation rémanente doit décroître linéairement suivant la loi $\sigma_R = \sigma_{0R} - \frac{2h}{H_1 + H_2} \alpha I_s$. On obtient $H_1 + H_2$ à partir du champ H_f nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente au zéro absolu.

$$H_1 + H_2 = \frac{2 H_f \alpha I_s}{\sigma_{0R}}$$

9.2. DETERMINATION DE I_s ET DE L'ORDRE DE GRANDEUR DE H_1

Après avoir appliqué un champ de 25 kOe, on diminue le champ. L'aimantation décroît presque linéairement et semble tendre vers une valeur beaucoup plus grande que la valeur de l'aimantation rémanente en raison de l'existence des sauts d'aimantation. Un saut d'aimantation est provoqué par le retournement irréversible du moment d'une région (voir chapitre V). Ce retournement ne peut se produire que parce que le champ extérieur h est devenu plus petit que $|H_a - H_f|$. La quantité $H_a - H_f$ peut être négative ; dans ce cas, sa valeur absolue maximale est H_1 en raison de la distribution que nous avons choisie. Les retournements ne peuvent se produire que si le champ extérieur est inférieur à H_1 . Sur la figure III, 4, on constate donc que H_1 est de l'ordre de 4 000 Oe. Il peut être évalué aussi à partir de l'hystérésis de la rémanente au zéro absolu. Si on schématise cette courbe comme indiquée au paragraphe précédent et figure V, 9 on trouve $H_1 = 3 000$ Oe. αI_s représente l'aimantation rémanente que l'on obtiendrait, s'il n'y avait pas de champ de couplage. On peut déterminer αI_s par extrapolation de l'aimantation en champ nul à partir de sa variation dans des champs où il n'y a pas de sauts d'aimantation. $\alpha I_s = 1,05$ u.e.m./g alors que $\sigma_{0R} = 0,69$ u.e.m. (figure III, 4). $H_1 + H_2$ est calculé à partir de la formule du paragraphe précédent et est égal à 24 400 Oe.

9.3. DETERMINATION DE M_1 et M_2

Si M_1 existait, on observerait une aimantation rémanente constante dans

un large intervalle de températures. Or il n'en est rien. Nous sommes dans le cas de l'hypothèse II avec $M_1 = 0$ (voir 3.3. chapitre II). La température $\frac{M_2 H_1}{50k}$ ne dépasse pas 1°K car les effets de saturation sur la rémanente n'existent qu'en dessous de 1°K .

La décroissance de l'aimantation rémanente entre 1°K et 4°K correspond donc au domaine I. En supposant qu'à ces températures, H_1 et H_2 n'ont que peu varié, on peut calculer M_2 . Négligeons le terme du deuxième degré en T dans l'expression

$$\sigma_r(T) = \frac{N\alpha}{2(H_1 + H_2)} \left[M_2 H_2 - 100 kT + \frac{(50 kT)^2}{M_2 H_2} \right]$$

et extrapolons la partie linéaire sur l'axe des températures. On trouve $M_2 H_2 = 100 kT$ pour $T = 5^\circ\text{K}$ et comme $\frac{M_2 H_1}{50k} = 1^\circ\text{K}$ et $H_1 + H_2 = 24400$, on obtient pour chacun des paramètres $M_2 = 311 \cdot 10^{-20}$ u.e.m., $H_1 = 2220$ Oe et $H_2 = 22180$ Oe. H_1 a bien l'ordre de grandeur attendu. Le carré moyen de M_2 pour une distribution uniforme des moments entre 0 et M_2 est $\overline{M_2^2} = \frac{M_2^2}{3}$.

Si notre modèle de domaines est valable nous pouvons calculer un bon ordre de grandeur de la constante de Curie uniquement à partir des propriétés de l'aimantation rémanente à basses températures, c'est-à-dire à partir de la valeur moyenne du moment des domaines que nous venons de déterminer :

$$C = N \frac{M_2^2}{9k} = N \frac{M_2}{2} \frac{2M_2}{9k}$$

Si on suppose que $\alpha = 1/2$, $N \frac{M_2}{2} = I_s = 2,1 \frac{\text{u.e.m.}}{\text{g}}$, le calcul donne comme constante de Curie $11,5 \cdot 10^{-3}$, alors que la valeur expérimentale mesurée juste au dessus de T_n est $5 \cdot 10^{-3}$. Si on pouvait tenir compte de la variation thermique de l'aimantation des amas ferromagnétiques, le calcul conduirait sans doute à une valeur de C beaucoup plus proche de la valeur expérimentale.

CONCLUSION

Nous avons donc montré que les propriétés magnétiques de l'alliage Au.Fe 8 % peuvent s'expliquer par la présence dans l'état ordonné de domaines interagissant plus ou moins entre eux. Le moment moyen de ces domaines est extrêmement sensible à la multiplication des amas ferromagnétiques au cours du vieillissement ou du recuit. Des accroissements spectaculaires, d'aimantation se produisent lorsque des atomes de fer se rapprochent en raison du caractère oscillant de l'interaction. Afin de résoudre la contradiction qui semble exister entre les effets des traitements thermiques et la solubilité du fer dans l'or communément admise et invoquée par de nombreux auteurs (III, 5, 6), on peut se demander si la partie positive de l'interaction ne s'étend pas jusqu'au 2^e voisin. L'effet des traitements thermiques pourrait ainsi être expliqué sans que l'on soit obligé de supposer l'existence de vastes

amas de fer premiers voisins. Ceci n'est pas impossible dans un modèle d'états liés virtuels ; mais le déphasage qui intervient dans la fonction oscillante n'est pas encore assez bien connu pour permettre une telle précision.

BIBLIOGRAPHIE

- (III.1) A.R. KAUFMANN, S.T. PAN et J.R. CLARK - *Rev. Mod. Phys.*, *17*, 1945, p. 87.
- (III.2) O.S. LUTES et J.L. SCHMIT - *Phys. Rev.* *134*, 1964, p. A 676.
- (III.3) E. SCHEIL, H. SPECHT et E. WACHTEL - *Z. Metallkunde* *49*, 1958, p. 590.
- (III.4) R.W. SCHMITT et I.S. JACOBS - *J.P.C.S.* *3*, 1957 p. 324.
- (III.5) R.J. BORG, R. BOOTH et C.E. VIOLET - *Phys. Rev. Lett.* *11*, 1963, p. 464.
- (III.6) P.P. CRAIG et W.A. STEYERT - *Phys. Rev. Lett.* *13*, 1964, p. 802.
- (III.7) W.E. HENRY - *Phys. Rev. Lett.* *11*, 1963, p. 468.
- (III.8) R. TOURNIER, Y. ISHIKAWA - *Phys. Lett.*, *11*, 1964, p. 280.
- (III.9) D.K. MacDONALD, W.B. PEARSON et I.M. TEMPLETON - *Proc. Roy. Soc.*, *266*, 1962, p. 161.
- (III.10) B. DREYFUS, J. SOULETIE, R. TOURNIER, L. WEIL - *C.R.* *259*, 1964, p. 4266.
- (III.11) J.S. KOUVEL - *J.P.C.S.* *13*, 1960, p. 71.
- (III.12) H. SATO, A. ARROTT, R. KIKUCHI - *J.P.C.S.* *10*, 1959, p. 19.
- (III.13) Y. ISHIKAWA - *J. Phys. Soc. Japan* *12*, 1962, p. 1835.
- (III.14) S. STRICKMAN, D. TREVES, WJ. SCHUELE - Technical note n° 13, Weizmann Institute of Sciences Rehovoth, Israel.
- (III.15) W.H. MEIKLEJOHN et C.P. BEAN - *Phys. Rev.* *105*, 1957, p. 904.
- (III.16) W.H. MEIKLEJOHN et C.P. BEAN - *Phys. Rev.* *102*, 1956, p. 1413.
- (III.17) O. BETHOUX, Y. ISHIKAWA, J. SOULETIE, R. TOURNIER, L. WEIL, IXth Int. Conf. on Low Temp. Phys. Columbus 1964.

CHAPITRE IV

LES ALLIAGES DILUÉS DE COBALT DANS LE CUIVRE

Nous avons déjà vu que la condition de Blandin (voir chapitre I) de découplage des niveaux liés virtuels ne permet pas de prévoir si le découplage a lieu ou non dans le cas du cobalt dissous dans le cuivre. On ne peut pas, à priori, conclure à l'existence ou non d'un moment magnétique. Il est donc particulièrement intéressant, dans ce cas, pour tirer une conclusion, de passer en revue l'ensemble des propriétés expérimentales observées.

10. LES ETUDES ANTERIEURES

10.1. PROBLEMES PARTICULIERS RELATIFS AUX ALLIAGES Cu-Co

De nombreuses mesures ont été effectuées sur le système Cu-Co afin d'étudier le superparamagnétisme et la cinétique des précipitations de cobalt dans le cuivre. Citons C.P. Bean et J.D. Livingston (IV.1) et L. Weil (IV.2).

Nous avons déjà vu que la loi d'aimantation d'un grain monodomaine est celle d'un superparamagnétique au-dessus de sa température de blocage $T_b = \frac{1/2 M H_c}{25 k}$ (voir chapitre II). La courbe d'aimantation d'un ensemble de ces grains monodomaines est essentiellement une fonction de $\frac{H}{T}$ au-dessus de la température d'apparition de la rémanente T_b . De remarquables vérifications de ces propriétés ont été observées par L. Weil (IV.3), J.J. Becker (IV.4) etc..

De l'ensemble des résultats obtenus par ces auteurs nous retenons qu'un alliage Cu-Co doit être trempé de manière extrêmement brutale si on veut éviter la présence de régions ferromagnétiques. Une solution solide peut être obtenue même avec un échantillon relativement gros (5 mm de diamètre) et cela en utilisant une trempe par hydrogène gazeux débitant librement dans un tube de 12 mm de diamètre et de 3 mètres de long contenant l'alliage Cu-Co avec une pression en amont de 150 kg/cm². Nous avons observé qu'une trempe effectuée avec une pression de 50 kg/cm² pouvait être insuffisante pour obtenir une solution solide. On peut donc penser que même dans les alliages apparemment en solution solide, il existe de larges fluctuations de concentrations causées par cette tendance à la ségrégation.

10.2. LES RESULTATS DE QUELQUES MESURES MAGNETIQUES

I.S. Jacobs et R.W. Schmitt (IV.5) ont étudié l'aimantation d'alliages trempés à 0,5 %, 1 %, 2 % atomique de cobalt dans des champs atteignant 7 koe. Ils ont montré que l'inverse de la susceptibilité initiale n'est pas linéaire en fonction de la température. La courbure la plus importante de $\frac{1}{\chi}$ (T) a lieu à des températures inférieures à 20°K. Cette loi est d'autant plus proche de la loi linéaire que la concentration est plus forte. L'aimantation entre 0 et 7 koe est proportionnelle au champ magnétique au-dessous des températures de l'ordre de 10 ou 20°K selon les pourcentages. Aucune aimantation rémanente n'apparaît même à des températures voisines de 1,6°K, et aucune anomalie de la susceptibilité initiale n'a été remarquée même à cette température.

10.3. LES MESURES DE RESISTIVITE

Chaque alliage présente un minimum de résistivité (IV.5) à une température située au-dessus de 20°K. Aucun maximum n'est observable même à 1°, 2. La résistivité continue de croître à cette température de la même façon que de 20 à 2°K. Jusqu'à une concentration de 1 % les résistivités résiduelles extrapolées semblent proportionnelles à la concentration à raison de 5 $\mu\Omega$ par % de Co. Aux plus fortes concentrations, les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs attendues d'une loi de proportionnalité.

10.4. LES CONCLUSIONS DE JACOBS ET SCHMITT (IV.5) TIREES DES RESULTATS PRECEDENTS

En étudiant en même temps les propriétés des alliages CuMn, les auteurs ont suggéré que la présence d'un maximum de résistivité est l'indication d'un phénomène coopératif. Cette opinion est actuellement admise par de nombreux auteurs (I.5) et a déjà fait l'objet de justifications (IV.6). La décroissance de la résistivité quand la température s'abaisse, s'explique par un ordre magnétique qui s'établit et qui réduit progressivement la diffusion par les spins. Nous avons vu que les systèmes CuMn, AuFe, AgMn, présentent de tels phénomènes. Les alliages CuCo ne possèdent pas ces propriétés ; il n'y aurait donc pas de phénomène coopératif dans ce système à basses températures.

10.5. CHALEURS SPECIFIQUES DES ALLIAGES Cu-Co ENTRE 1,5°K ET 4,5°K ET CONCLUSION DES AUTEURS. (Mesures de L. T. Crane et J. E. Zimmermann (IV.7).

A des températures assez élevées la contribution du cobalt à la chaleur spécifique est proportionnelle à la température. Le coefficient $\Delta\gamma$ de $(\Delta\gamma)T$ varie comme le carré de la concentration aux faibles concentrations. Une autre contribution s'ajoutant à $(\Delta\gamma)T$ semble apparaître à une température proportionnelle à la concentration à raison de 1,5°K par %. Elle a pour effet d'augmenter la chaleur spécifique à basses températures. Si on admet que cette température représente la température de transition de l'alliage, on ne comprend pas qu'il reste une anomalie de chaleur spécifique aussi élevée au-

dessus de la température de transition. Si on suppose que chaque atome de cobalt porte un spin $3/2$, un calcul d'entropie entre $1,5^{\circ}\text{K}$ et $4,5^{\circ}\text{K}$ montre que la fraction linéaire de la chaleur spécifique contribue pour moins de 4 % à l'entropie totale. Dans l'hypothèse de l'existence d'un moment magnétique, il est donc nécessaire de rechercher l'entropie de désordre dans une région de températures extérieure à l'intervalle ($1,5, 4,5^{\circ}\text{K}$).

10.6. LES MESURES DE CHALEURS SPECIFIQUES DE J. J. VEYSSIE (IV.8)

Ces mesures confirment les anomalies observées par Crane et Zimmerman. De plus, elles mettent en évidence l'importance du traitement thermique dans ces alliages et la nécessité d'une trempe extrêmement brutale pour éliminer le cobalt à l'état de précipités. Pour l'alliage 1 % les résultats sont particulièrement sensibles aux différents traitements thermiques. Ces variations ont été expliquées à partir des mesures magnétiques effectuées sur des échantillons prélevés dans la masse de ceux qui sont utilisés pour les chaleurs spécifiques.

On se représente l'alliage comme composé d'une solution solide et de précipitations de cobalt. A l'intérieur des grains, on suppose que chaque atome de cobalt porte un moment de $1,59 \cdot 10^{-20}$ u.e.m. Soit σ_f la saturation des grains ferromagnétiques. Soit σ_s la saturation du cobalt massif introduit dans l'alliage. Le pourcentage de cobalt en solution solide dans l'alliage 1 % est donc

$$x = \frac{\sigma_s - \sigma_f}{\sigma_s} \cdot \frac{1}{100}$$

La chaleur spécifique est bien proportionnelle à x^2 , ce qui confirme les résultats de Crane et Zimmerman.

11. NOTRE ETUDE DES ALLIAGES Cu-Co

11.1. NOS ECHANTILLONS

Certains échantillons (0,6 % - 1 % - 2 % pondéral de cobalt) ont été prélevés sur des lingots utilisés pour les mesures de chaleur spécifique. D'autres ont été fabriqués spécialement pour les mesures magnétiques (1,4 % - 1,7 % - 3 % pondéral de cobalt). Pour les premiers, la pureté du cuivre et du cobalt utilisés était de 99,98 %. Pour les seconds le cuivre avait une pureté de 99,999 % et le cobalt de 99,98 %. Les poudres ont toujours été réduites, puis les mélanges ont été frittés sous hydrogène à 800°C . Ensuite les alliages de la première série ont été

- fondus sous vide dans un creuset d'alumine préalablement nettoyé à l'acide nitrique

- coulés sous vide dans une lingotière en cuivre refroidie par circulation d'eau.

Les alliages de la deuxième série ont été

- fondus dans une atmosphère d'hydrogène à l'intérieur d'un creuset d'alumine.

- refroidis dans le four jusqu'à la température ordinaire à la vitesse de refroidissement du four.

Enfin tous les alliages ont été recuits pendant 24 à 72 heures à 950°C sous hydrogène puis trempés dans un courant d'hydrogène circulant à très grande vitesse.

Les pourcentages en poids 0,6 - 1,4 - 1,7 - 2 % n°3 - 2 % n°4 correspondent respectivement d'après l'analyse chimique aux pourcentages atomiques suivants 0,691 - 1,045 - 1,51 - 1,73 - 2 - 2,04. Dans la suite de l'exposé les alliages sont repérés par leur pourcentage pondéral nominal. Les calculs sont effectués à partir des pourcentages atomiques indiqués par l'analyse chimique.

11.2 DEFINITION DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE DES ALLIAGES Cu-Co

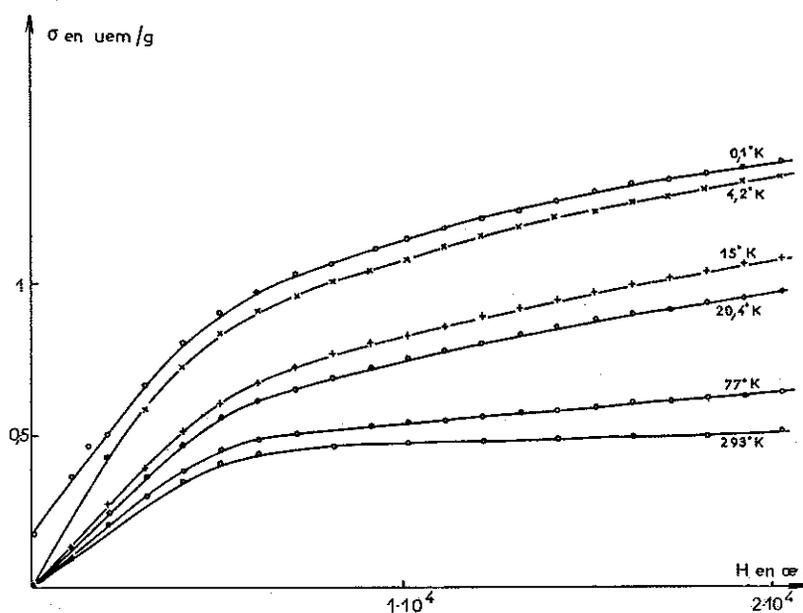


Figure IV,1 - Aimantation en fonction du champ de Cu-Co 3 %

Dans le système Cu-Co il faut déterminer si l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique aux températures élevées, afin de s'assurer de la présence ou non de cobalt précipité. Ce point est très important si l'on veut définir la susceptibilité paramagnétique de la solution solide. Des précipitations de cobalt ou encore une fraction non dissoute même faible, peuvent donner lieu soit à une susceptibilité constante avec la température s'il s'agit de multidomains, soit à une susceptibilité superparamagnétique.

Ces aimantations parasites ont pour effet de courber la loi de $\frac{1}{\chi} (T)$ vers l'axe des températures et d'empêcher la définition d'une constante de Curie. Nous avons représenté figure IV, 1, l'aimantation d'un alliage comportant une fraction non dissoute importante. Il est évident ici que l'aimantation à 293°K résulte de l'addition de 2 termes, l'un paramagnétique visible dans les champs supérieurs à 10 koe et l'autre indépendant de T se saturant dans 10 koe. Si on veut connaître les propriétés de la solution solide, il est nécessaire d'étudier la pente des courbes d'aimantation dans des champs supérieurs à 10 koe. Cette pente est appelée la susceptibilité différentielle ou la susceptibilité finale χ_f .

Ce procédé n'élimine pas la totalité de la contribution des précipitations à la susceptibilité, mais il permet comme nous le verrons plus loin de définir pour des alliages bien trempés des lois de Curie-Weiss.

11.3. SUSCEPTIBILITE DIFFERENTIELLE A HAUTES TEMPERATURES : CONSTANTE DE CURIE C ET TEMPERATURE DE CURIE PARAMA- GNETIQUE θ

On ne peut pas espérer une très grande précision sur la susceptibilité finale car les aimantations à hautes températures sont toujours faibles. Néanmoins, aux basses températures et pour les fortes concentrations de cobalt, la susceptibilité finale suit une loi de Curie-Weiss.

$$\chi_f = \frac{C}{T - \theta}$$

Ceci est vérifié à la précision de nos mesures près pour les alliages à 1,4 %, 1,5 %, 2 %, 3 % (figure IV, 2, 3). L'alliage à 1 % a été étudié seulement en dessous de 20°K (figure IV, 4). Les températures de Curie paramagnétiques θ (tableau I) sont négatives et comprises entre 8°K et 30°K.

L'alliage 3 % comprend une partie ferromagnétique représentant le cobalt précipité. Cette aimantation est constante à la variation thermique près de l'aimantation spontanée du cobalt massif et égale à 0,44 u.e.m/g, et correspond à $\frac{0,44}{1,59 \cdot 10^{-20}}$ atomes de cobalt. Seuls les autres atomes introduits dans l'alliage sont dissous. Le pourcentage atomique corrigé est alors égal à $\frac{\sigma_s - 0,44}{\sigma_s} \cdot \frac{3,20}{100} = 2,91$ % at (σ_s , aimantation à saturation du cobalt massif introduit dans l'alliage).

L'alliage à 0,6 % (figure IV, 5) a une température de Curie paramagnétique égale à -38°K alors que l'on aurait pu s'attendre à une valeur de l'ordre de -10°K. La constante de Curie est supérieure à celle du 1 %. Il semble donc qu'aux faibles concentrations la température θ augmente considérablement. L'alliage tendrait à devenir un "paramagnétique constant" et sa constante de Curie n'aurait aucun sens. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par une mesure effectuée par Blaise au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble sur un alliage à 0,38 % at. La susceptibilité aux trois températures considérées (figure IV, 6) a été évaluée sur la partie linéaire de la courbe d'aimantation. La loi $\frac{1}{\chi_f} (T)$ que l'on en déduit est très éloignée du type Curie-Weiss et ressemble à celle des alliages CuNi (IV. 9, I. 6).

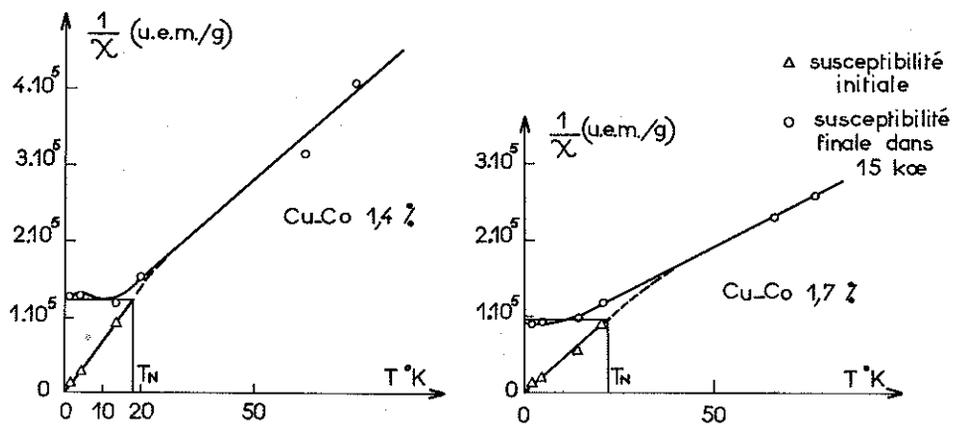


Figure IV, 2 - Inverse de la susceptibilité en fonction de T - Cu-Co 1,4 % et Cu-Co 1,7 %.

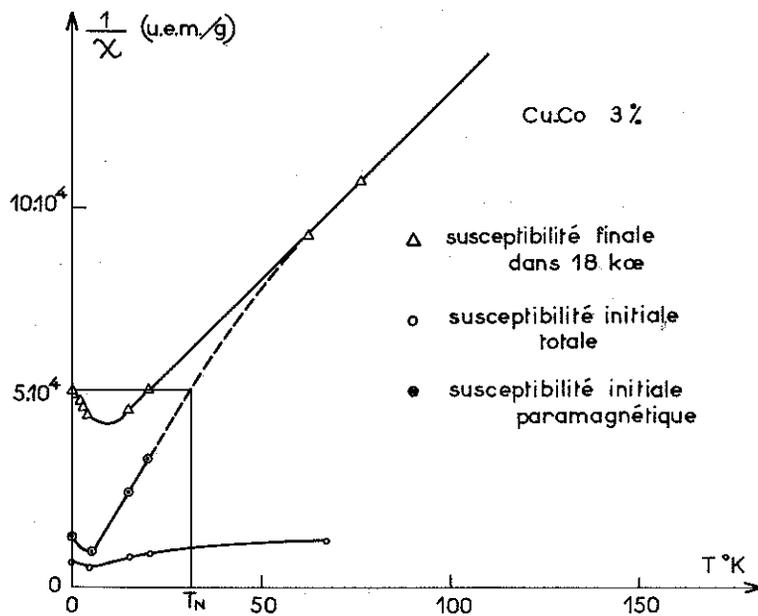


Figure IV, 3 - Inverse de la susceptibilité en fonction de T - CuCo 3 %.

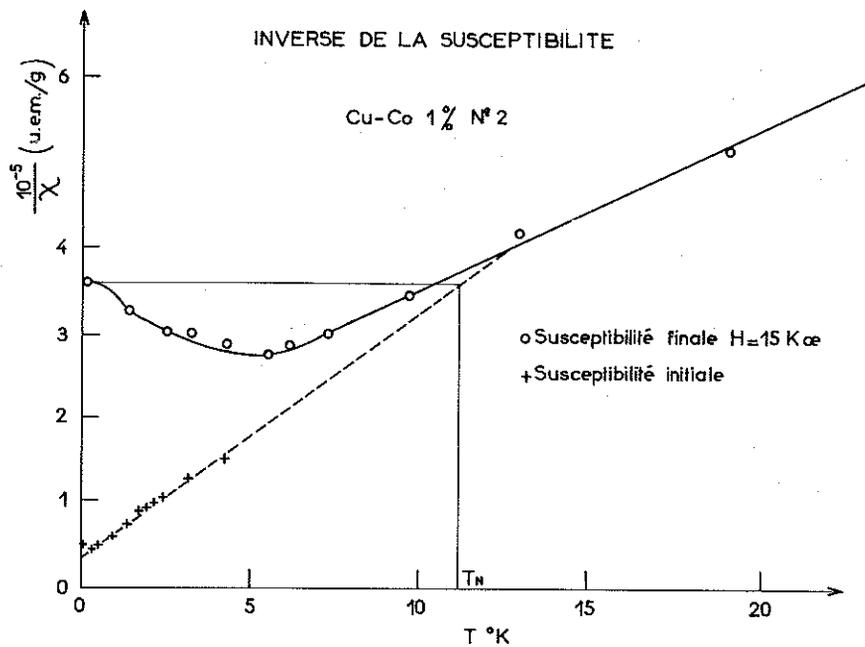


Figure IV,4 - Inverse de la susceptibilité en fonction de T - Cu-Co 1 %.

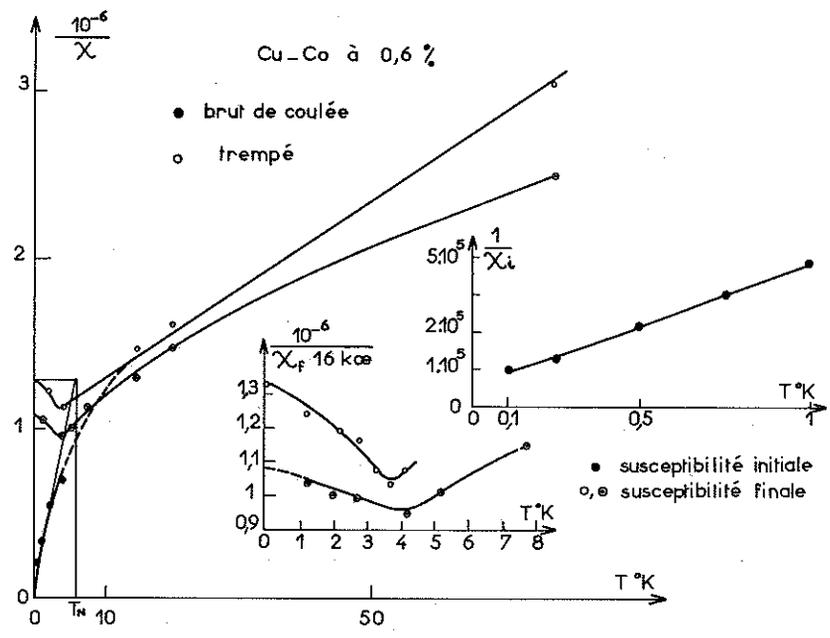


Figure IV,5 - Inverse de la susceptibilité en fonction de T - Cu-Co 0,6 %.

TABLEAU I

% at.	0,385	0,691	1,045	1,51	1,73	2, N° 3	2,04 N° 4	2,91 %
θ en °K		- 38	- 8,5	- 14	- 25	- 20	- 20	- 32
$C \cdot 10^4$ uem/g	0,022	0,37	0,53	2,22	4,2	5,1	5,8	10,35
μ_{eff} en μ_B	0,54	1,64	1,6	2,7	3,43	3,65	3,8	4,25

Si pour cet échantillon nous représentons χT dans le diagramme (figure IV,6) en fonction de T , nous trouvons une droite. La susceptibilité est donc de la forme $\chi = b + \frac{c}{T}$ avec $b = 0,58 \cdot 10^{-7}$ uem/g et $c = 22 \cdot 10^{-7}$ uem/g.

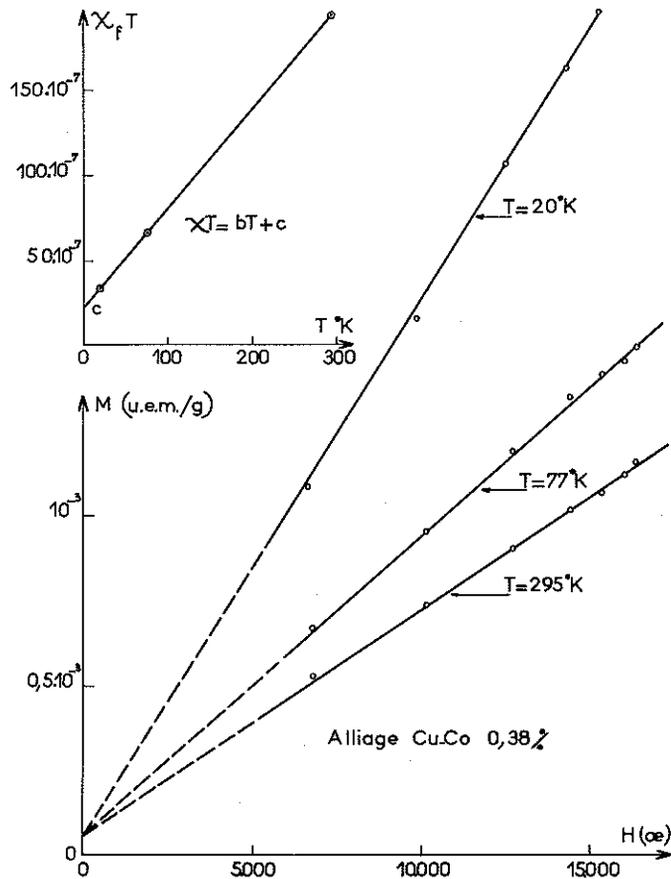


Figure IV,6 - Inverse de la susceptibilité en fonction de T - Cu-Co 0,38 %.

11.4. LE MOMENT MAGNETIQUE DEDUIT DES CONSTANTES DE CURIE

Les constantes de Curie ne sont pas proportionnelles à la concentration. Les moments effectifs sont réunis dans le tableau I et évalués à partir de la constante de Curie $C = \frac{N \times \mu^2}{3k}$ (N nombre d'atomes de cobalt par gramme). Ils croissent rapidement avec la concentration.

11.5. AIMANTATION DU SYSTEME A BASSES TEMPERATURES ET SUSCEPTIBILITE ANTIFERROMAGNETIQUE

Nous avons représenté figure IV, 1, 7, 8 les courbes d'aimantation de quelques alliages. L'aimantation observée à 0,1°K est beaucoup plus petite que celle du cobalt à l'état massif. On trouve pour le 2 % dans 20 koe à 0,1°K un moment de l'ordre de 0,4 μ_B par atome.

On reconnaît aussi au-delà de 12 koe une aimantation sensiblement proportionnelle au champ et indépendante de la température. Il s'agit d'une susceptibilité réversible puisque les phénomènes d'hystérésis sont saturés dans 12 koe.

Les lois de Curie Weiss observées avec des températures de Curie négatives laissent prévoir l'existence d'interactions négatives. On peut donc dire que la susceptibilité finale indépendante de la température a bien les caractères d'une susceptibilité antiferromagnétique.

Dans les champs magnétiques plus petits, l'aimantation varie de manière plus compliquée. A des températures très basses il existe des phénomènes d'hystérésis que nous analyserons plus loin. Les cycles à 0,1°K montrent qu'il existe deux phénomènes magnétiques complémentaires ; l'un est essentiellement réversible et indépendant de la température ; l'autre est irréversible à très basses températures et donne lieu à des phénomènes de saturation sur les courbes d'aimantation.

On peut donc d'une manière tout au moins formelle séparer l'aimantation en deux parties ; l'une que nous appellerons σ_f et que l'on obtient en extrapolant en champ nul les parties rectilignes et réversibles de la courbe d'aimantation (figure IV, 8), l'autre antiferromagnétique aux basses températures.

On peut ainsi compléter les courbes de la susceptibilité finale χ_f , de hautes températures par les valeurs aux basses températures. Dans le 2 % par exemple, χ_f reste pratiquement constant à 10 % près entre 0 et 20°K. Sur les figures IV. 3, 4, 5, on observe le creux de la loi $\frac{1}{\chi_f}$ (T). Mais il ne faut pas lui attribuer une signification trop importante. En effet, si tout le système était paramagnétique jusqu'au zéro absolu, la quantité χ_f passerait par un maximum puis tendrait vers 0 au fur et à mesure que la température s'abaisse. Il est donc possible, surtout aux températures de l'ordre de 10°K que la fraction σ_f ne soit pas complètement saturée dans 15 koe, qu'elle contribue à augmenter χ_f et ait pour effet de creuser la courbe $\frac{1}{\chi_f}$ (T). C'est pourquoi, contrairement à ce que nous avons fait antérieurement (IV. 10, 11), nous ne définissons pas la température de Néel au maximum de la susceptibilité finale ; nous verrons plus loin une détermination de la température de Néel.

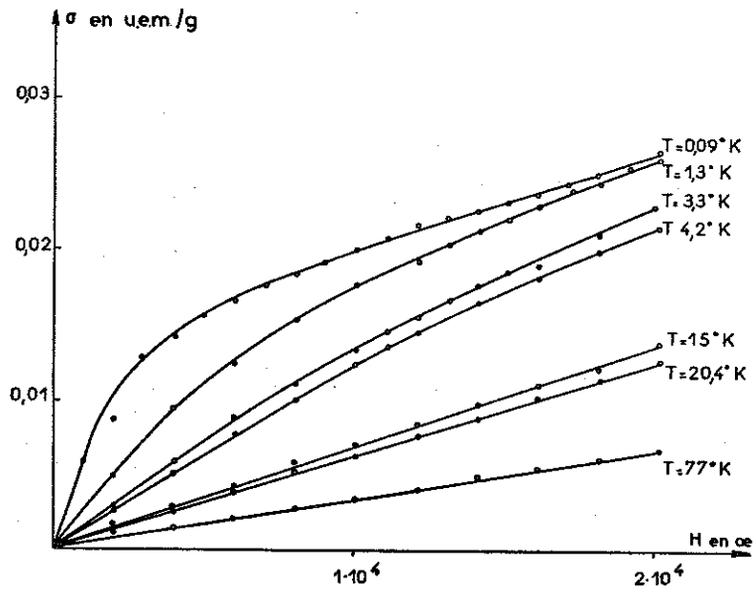


Figure IV, 7 - Aimantation en fonction du champ de Cu-Co 0,6 %.

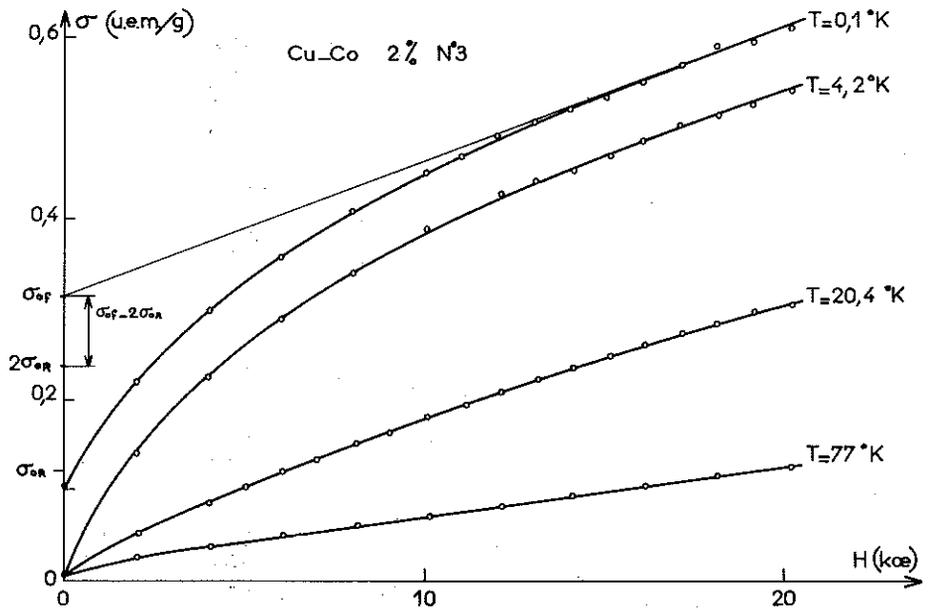


Figure IV, 8 - Aimantation en fonction du champ de Cu-Co 2 %.

11.6. LA SUSCEPTIBILITE INITIALE χ_i (figure IV, 2, 3, 4, 5)

Aux basses températures la susceptibilité initiale χ_i est toujours beaucoup plus grande que la susceptibilité finale χ_f . Alors que χ_f reste indépendant de la température, χ_i varie suivant une loi de Curie. Elle atteint une valeur maximale qui correspond à la température T_b d'apparition de la rémanente pour les alliages concentrés (2 %). Pour les alliages de plus faible concentration (1 % par exemple) le maximum de la susceptibilité initiale se situe à une température très basse (0,2°K) et nettement inférieure à T_b (0,9°K) ; ce qui confirme l'existence dans les alliages 1 % et 0,6 %, d'une large fraction de cobalt paramagnétique à toutes les températures.

En effectuant la même analyse qu'au paragraphe précédent on considère que χ_i est la somme de 2 quantités : une susceptibilité χ_f d'origine antiferromagnétique, constante avec la température et une autre d'origine inconnue que nous appelons susceptibilité additionnelle χ_a et $\chi_i = \chi_f + \chi_a$.

11.7. LA SATURATION MAGNETIQUE σ_f

Comme nous l'avons indiqué, l'extrapolation de la susceptibilité finale fournit σ_f . Pour les alliages contenant du cobalt mal dissous (cas du 3 %) σ_f comprend une fraction saturable à toutes les températures ; σ_f diminue quand la température augmente et la courbe représentative tend vers une parallèle à l'axe des températures dont l'ordonnée correspond à l'aimantation à saturation de la fraction non dissoute (IV.10,11). Cette ordonnée est en général faible sauf dans le cas de l'alliage à 3 % (figure IV,1).

11.8. L'AIMANTATION REMANENTE ISOTHERME (A. R. I.)

L'aimantation rémanente apparaît à une température T_b . Il est nécessaire d'appliquer 10 koe pour obtenir la valeur maximale de l'A. R. I. dans un 2 %. Ce champ de saturation de la rémanente correspond d'ailleurs au champ à partir duquel les phénomènes d'hystérésis ont disparu (figure IV,9).

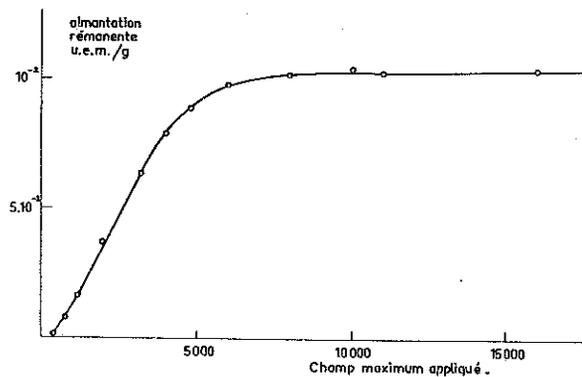


Figure IV, 9 - Saturation de l'A. R. I. - Cu-Co 2 % ; T = 0,08°K.

Nous avons reporté figure IV, 10, 11 la variation de l'A. R. I maximale en fonction de la température. On remarque qu'aux basses températures l'aimantation rémanente croît quand la température s'abaisse pour tendre vers une valeur au zéro absolu égale à c_{0R} . Quand la température s'élève, la courbe représentative de l'A. R. I. se raccorde avec une parallèle à l'axe des T dont l'ordonnée est en général faible par rapport à c_{0R} et cette ordonnée varie avec la composition et les détails du traitement thermique.

11.9. LE CHAMP COERCITIF ET LE CHAMP NECESSAIRE POUR ANNULER L'AIMANTATION REMANENTE

Le tracé d'un cycle d'aimantation permet de définir un champ coercitif variable avec la température ; il croît en même temps que l'A. R. I. et atteint des valeurs de l'ordre de quelques centaines d'oersteds vers 0°K. Pour l'alliage à 1 % (n°1) l'extrapolation conduit à 600 oe, pour le 2 % et le 3 % à 1 300 oe. Le champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente est beaucoup plus grand que le champ coercitif. Il est égal à 4 000 oe dans le cas du 2 % (figure V, 5).

11.10. L'AIMANTATION THERMOREMANENTE (A. T. R.)

Nous avons refroidi l'alliage à 2 % n°3 dans un champ magnétique jusqu'à des températures très basses. Nous avons établi le champ H à 2°31, refroidi l'échantillon, puis coupé le champ à 0,09°K. L'aimantation thermorémanente est nettement supérieure à l'A. R. I. obtenue dans des champs identiques à des températures voisines. Les valeurs à saturation sont identiques.

11.11. PREMIERES CONCLUSIONS

De nombreuses expériences (I. 18, 20) (III. 10) (IV. 14) ont montré que les anomalies de chaleur spécifique dues à la présence de moments magnétiques localisés dans les métaux nobles sont indépendantes de la concentration aux basses températures. A la différence de ces alliages le système Cu-Co a une chaleur spécifique variant comme le carré de la concentration et il n'y a pas de maximum de la résistivité électrique. De plus, des expériences récentes sur des solutions solides ferromagnétiques de cobalt (IV. 12) dans le cuivre ont montré que leurs propriétés sont les mêmes que celles des alliages Cu-Ni (IV. 13). Le moment de spin est identique à celui des alliages Cu-Ni, Fe-Ni, Co-Ni pour un même nombre d'électrons par atome. Ce moment s'annule pour une concentration de 23 % de cobalt dans le cuivre (IV. 13). Le système, Cu-Co ressemble beaucoup plus à l'alliage Cu-Ni qu'aux alliages avec moment localisé. Nous supposons que l'atome de cobalt isolé ne porte pas de moment magnétique. Cette hypothèse a déjà été envisagée par de nombreux auteurs (IV, 14, 15, 16), et n'est pas en contradiction avec la condition de Blandin de découplage des niveaux liés virtuels. Elle est confirmée par nos observations puisque le moment effectif par atome de cobalt semble tendre vers zéro quand la concentration diminue. La constante de Curie et l'aimantation au zéro absolu dans un champ H varient comme le cube de la concentration x (figure IV. 12). Le nombre de porteurs de moment varie donc très vite avec x. Il s'agit maintenant de déterminer quels sont ces porteurs.

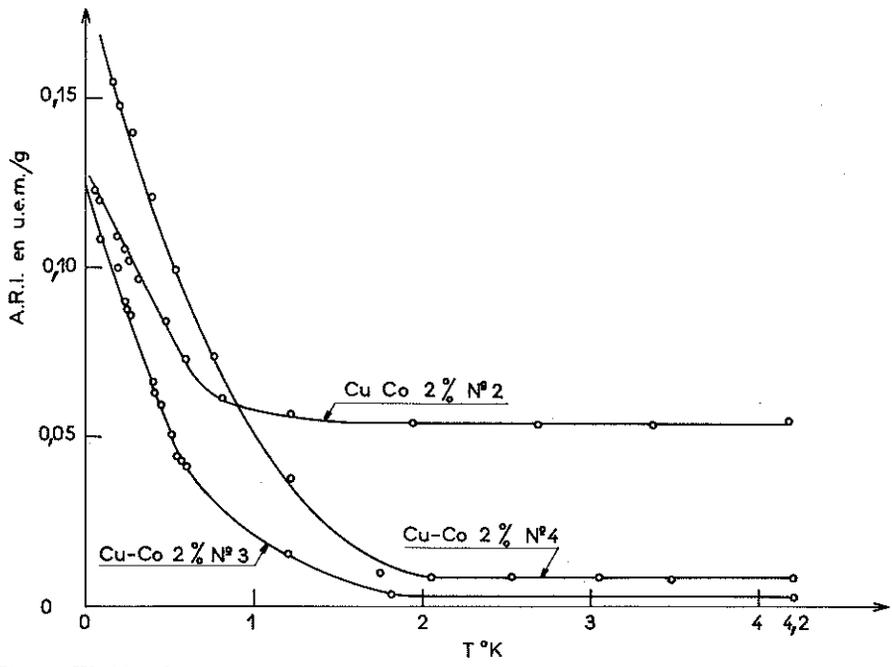


Figure IV, 10 - Aimantation rémanente en fonction de la température de divers alliages-Cu-Co 2 %.

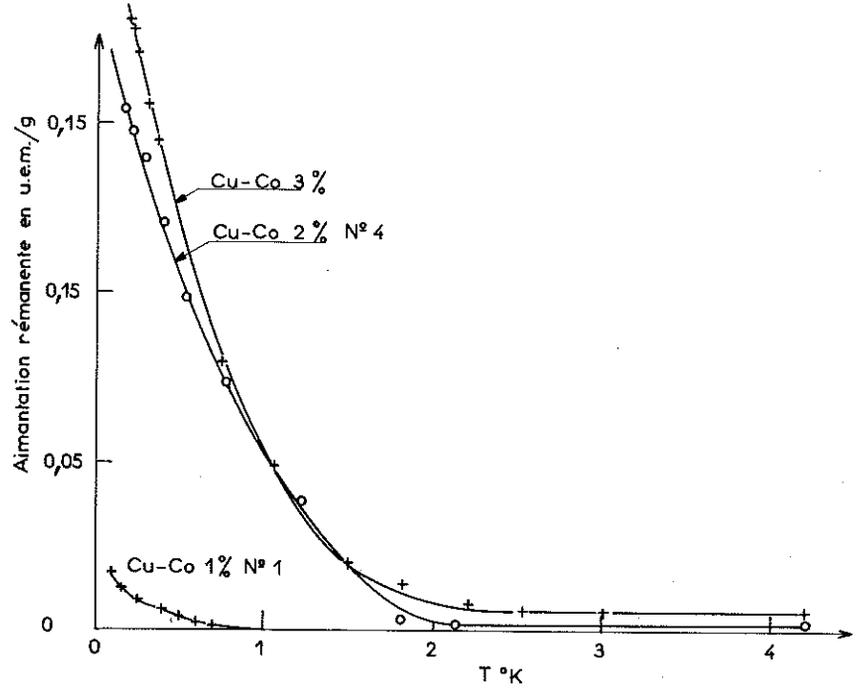


Figure IV, 11 - Aimantation rémanente en fonction de la température des alliages Cu-Co 1 %, 2 %, 3 %.

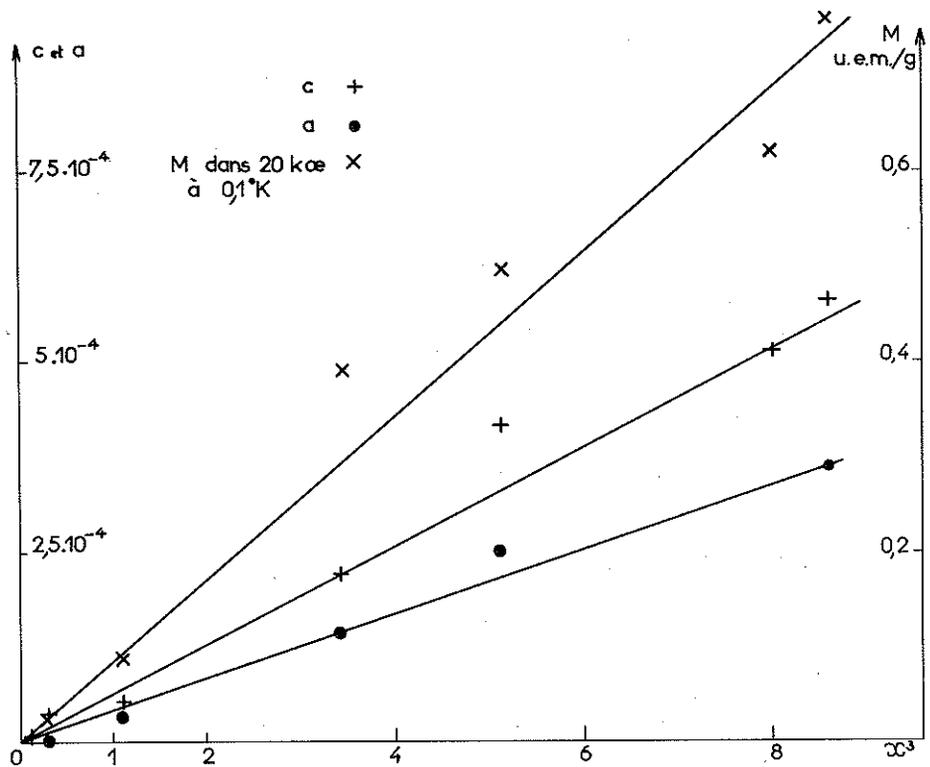


Figure IV, 12 - Aimantation et constante de Curie en fonction du cube de la concentration-Cu-Co.

12. INHOMOGENEITE DE LA SOLUTION SOLIDE

L'alliage possède un certain nombre de propriétés simples comme les proportionnalités, pour les faibles valeurs de x , de la résistivité à la concentration x pour $x < 0,01$, de la chaleur spécifique avec x^2 , et de la constante de Curie avec x^3 . On peut donc penser à priori qu'un modèle simple de solution solide parfaitement désordonnée devrait permettre d'expliquer ces propriétés.

On sait que la température de Néel (I.6, 12) est proportionnelle à la concentration du nombre des porteurs. Dans les systèmes Au-Fe, Au-Cr, Cu-Mn (I.17) les températures T_b d'apparition de l'aimantation rémanente sont respectivement 7°K, 14°K, 7°K pour $x = 0,01$. Dans le système Cu-Co, cette température est 10 fois plus basse. Ce qui peut signifier que le nombre de porteurs de moments par unité de volume est 10 fois plus petit. Si nous considérons que seules les paires sont magnétiques (IV.15), la concentration en porteurs de moment est $6x^2$ soit 0,0006 pour $x = 0,01$. Tout se passe donc comme si la concentration était divisée par 17. Si la valeur de T_b est à peu près justifiée dans un tel modèle, il n'en est pas de même pour les chaleurs spécifiques qui devraient être du même ordre de grandeur au voisinage de 1°K pour toutes les concentrations supérieures à 1%. Lorsqu'à 1°K on passe de $x = 0,01$ à $x = 0,0245$ les chaleurs spécifiques varient dans un rapport 4.

Si les paires sont magnétiques, les groupes de plus de 2 atomes le sont aussi. Dans un alliage de concentration inférieure à 3 %, il y a surtout des atomes isolés, des paires et des groupes de 3 atomes premiers voisins (IV.17). La fraction de cobalt participant à des groupes de plus de 3 atomes est négligeable. On peut calculer le nombre de paires et le nombre total de groupes de 3 atomes pour chaque concentration et en déduire la constante de Curie en supposant qu'une paire correspond à un spin 3 et un triplet à un spin $9/2$. Figure IV,13, nous avons représenté les constantes de Curie expérimentales et les constantes de Curie ainsi calculées. Aux faibles concentrations, les valeurs calculées sont trop élevées, alors qu'aux fortes concentrations elles sont trop faibles. De plus, dans un tel modèle la température de Néel devrait varier comme le carré de la concentration ; or la température T_0 est proportionnelle à la concentration. L'hypothèse des paires magnétiques est donc à rejeter car elle ne permet pas d'expliquer les chaleurs spécifiques et les propriétés magnétiques.

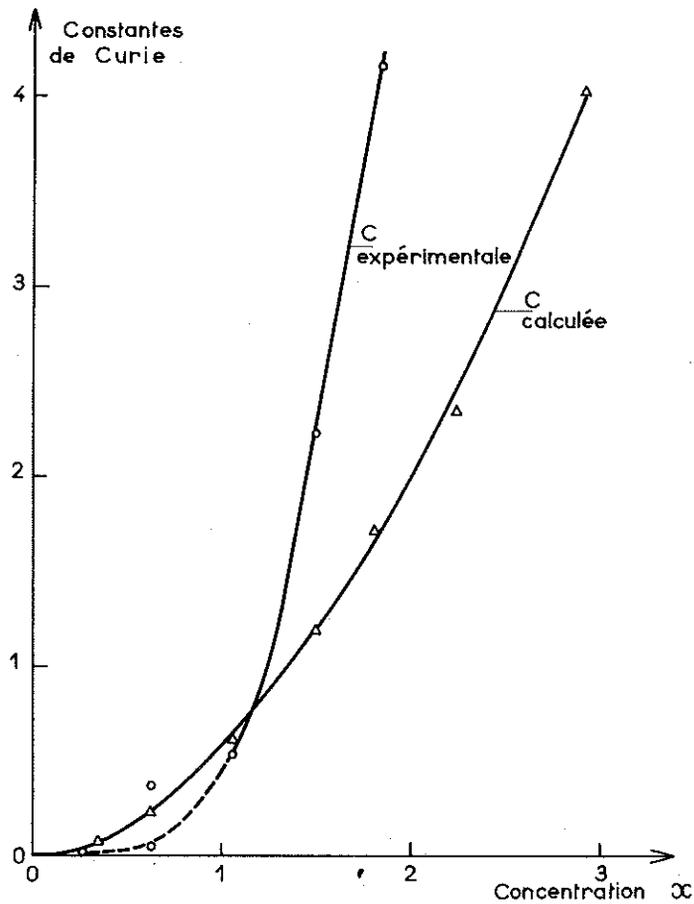


Figure IV,13 - Constantes de Curie expérimentale et calculée quand l'atome isolé ne porte pas de moment ($S_{\text{paire}} = \frac{6}{2}$, $S_{\text{triplet}} = \frac{9}{2}$)

Dans le cadre de l'hypothèse unique où seuls les groupes comprenant, au moins 3 atomes sont magnétiques, il est impossible de justifier dans une solution solide parfaitement désordonnée, les hautes valeurs de la constante de Curie expérimentale. Dans un tel modèle, la température de Néel devrait varier comme le cube de la concentration et ses valeurs seraient très faibles.

On obtient une bien meilleure interprétation des propriétés de l'alliage en considérant que la solution solide n'est pas homogène. On connaît le rôle important joué par la vitesse de trempe et le recuit dans l'existence ou le volume des précipitations de cobalt. Il est donc logique d'admettre que plus le temps de recuit à 900°C est court, plus les fluctuations de concentration sont importantes. Dans les régions de concentration accrue, le nombre des atomes de cobalt isolés est beaucoup plus faible que dans la solution solide. Par contre, la probabilité pour un atome de cobalt d'avoir plusieurs premiers voisins semblables est beaucoup plus grande. Il en résulte que le nombre de triplets est plus grand dans une solution solide inhomogène. On pourra ainsi justifier les grandes constantes de Curie expérimentales dans l'hypothèse, où seuls les groupes d'au moins 3 atomes de cobalt premiers voisins sont magnétiques.

13. LE SUPERPARAMAGNETISME DE L'ALLIAGE

Nous avons vu que la fraction α_f se bloque en-dessous de T_b alors qu'elle donne lieu, au-dessus de T_b , à une grande susceptibilité additionnelle. Grâce aux lois de Néel (II,1), nous montrons que l'aimantation rémanente de ces alliages a pour origine principale l'existence de régions indépendantes, de moment M_j et de champ d'anisotropie H_a , superparamagnétiques au-dessus de T_b et bloquées en dessous de T_b . Nous examinons plus loin s'il s'agit de régions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques.

13.1. LA DISTRIBUTION DES CHAMPS D'ANISOTROPIE

L'aimantation rémanente croît linéairement quand la température s'abaisse au voisinage du zéro absolu (figure IV,10,11). Si la distribution des champs d'anisotropie, était comprise entre $-H_1$ et $+H_2$, on observerait un effet de saturation sur la courbe de la rémanente en fonction de la température (voir figure II,1). Puisqu'il n'en est rien, on peut dire que la distribution des champs d'anisotropie est comprise entre 0 et H_m . Nous définissons $H_m = 2 H_r$ où H_r est le champ coercitif sur le cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente (voir § 4.4.). Pour l'alliage 1 % at. H_m est égal à 3 koe, pour le 2 % at. $H_m = 8$ koe, pour le 2,91 % at. $H_m = 8,8$ koe. Les phénomènes d'hystérésis à 0,1°K sont saturés dans 10 koe pour le 2 % alors qu'ils ne le sont que dans 18 koe pour le 2,9 %. Les valeurs de H_m correspondent bien au champ nécessaire pour saturer les phénomènes irréversibles dans le cas du 1 % et du 2 %. Celle du 3 % est beaucoup plus faible ; ce qui peut signifier que les régions sont soumises à des champs de couplage plus ou moins grands puisqu'il est plus facile de désaimanter l'échantillon que de l'aimanter.

13.2. LA DISTRIBUTION DES MOMENTS MAGNETIQUES DES REGIONS

Nous avons vu au chapitre II que l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de la rémanente sur l'axe des températures fournit une température T'_b qui est égale à $T_b/2$ dans le cas d'une distribution des moments M entre 0 et M_2 et qui est supérieure à $T_b/2$ pour une distribution comprise entre M_1 et M_2 . De toutes façons, dans le cadre du modèle choisi, la température T'_b est reliée à la valeur du moment moyen des grains \bar{M}_g .

$$T'_b = \frac{H_n \bar{M}_g}{50 \text{ k}}$$

On remarque sur les figures IV, 10, 11 que T'_b est toujours de l'ordre de $T_b/2$. La distribution des moments M semble comprise entre une valeur sensiblement nulle et M_2 ; la valeur maximale M_2 est donc égale au double du moment moyen (voir § 3.2.).

13.3. CONTRIBUTION DU MOMENT MOYEN DES GRAINS A LA CONSTANTE DE CURIE

Le carré moyen de M pour une distribution uniforme entre 0 et M_2 est $\frac{M_2^2}{3}$. La contribution à la constante de Curie superparamagnétique des N_g grains de l'alliage est $C = N_g \frac{M_2^2}{9k}$. Supposons que l'aimantation rémanente σ_{or} au zéro absolu est égale à $\frac{1}{2} N_g \frac{M_2}{2}$. C est donc égale à $\sigma_{or} \times \frac{4 M_2}{9k}$. Pour les alliages 3 %, 2 % n°3, 1 % n°2, les constantes de Curie calculées sont respectivement $12,2 \cdot 10^{-4}$ - $6,7 \cdot 10^{-4}$ - $0,5 \cdot 10^{-4}$ alors que les valeurs expérimentales des constantes de Curie hautes températures sont respectivement $10,3 \cdot 10^{-4}$ - $5,1 \cdot 10^{-4}$ - $0,5 \cdot 10^{-4}$. La théorie de Néel des grains fins s'applique à ce système. Nous avons une assemblée de régions superparamagnétiques.

13.4. ORIGINE DU SUPERPARAMAGNETISME

Un certain nombre d'arguments tendent à éliminer l'hypothèse de l'existence du ferromagnétisme dans les régions de concentration accrue des alliages trempés. En particulier, l'origine des grandes énergies d'anisotropie serait difficile à expliquer dans un modèle de grains ferromagnétiques.

Les moments M sont compris entre 0 et $150 \mu_B$. Il est peu probable qu'une distribution de grains ferromagnétiques soit comprise entre ces valeurs. Par contre, on comprend facilement que des domaines antiferromagnétiques donnent lieu à de telles distributions; un grand nombre de grains peuvent être de taille respectable tout en ayant un moment proche de zéro.

Puisque la constante de Curie de ces régions superparamagnétiques suffit à elle seule à expliquer la valeur de la constante de Curie expérimentale, on ne comprend pas pourquoi on observe une loi de Curie-Weiss plutôt qu'une loi de Curie. De plus, l'antiferromagnétisme ne peut exister que dans ces régions car les groupes de 3 atomes dans une solution solide parfaite seraient beaucoup trop éloignés pour être couplés entre eux. On obtient donc une meilleure représentation des propriétés de l'alliage en attribuant le superparamagnétisme au moment non compensé des régions antiferromagnétiques (II. 2).

Un tel modèle explique pourquoi les phénomènes d'ordre s'étendent jusqu'à 10 ou 20°K, valeurs des températures de Néel. Au-dessus de T_N , l'alliage est paramagnétique ; sa susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss. Entre T_N et T_b il est superparamagnétique. En-dessous de T_b , les grains se bloquent et l'aimantation rémanente apparaît. Si le moment non compensé est $\mu n^{1/2}$ comme dans les grains ultrafins antiferromagnétiques, nous savons que la constante de Curie superparamagnétique est de l'ordre de grandeur de la constante de Curie hautes températures. C'est bien ce que nous avons trouvé en calculant la constante de Curie superparamagnétique à partir des lois de Néel du blocage des grains.

14. L'ANTIFERROMAGNETISME

14.1. DEFINITION DE LA TEMPERATURE DE NEEL DANS LE MODELE DE REGIONS ANTIFERROMAGNETIQUES

Entre T_b et T_N la susceptibilité initiale suit une loi de Curie (figure IV, 2, 3, 4, 5). Dans le cadre du modèle précédent de grain antiferromagnétique, la susceptibilité initiale est la somme de la susceptibilité antiferromagnétique χ_f et de la susceptibilité superparamagnétique additionnelle χ_a .

$$\chi_i = \chi_f + \chi_a = \chi_f + N_g \frac{\bar{n}(T)\mu_j^2}{3kT} = \frac{a}{T}$$

N_g est le nombre de grains, $\bar{n}(T)$ est la valeur moyenne du nombre des porteurs de moment dans le grain. A partir de cette relation, on peut déterminer la variation thermique du moment non compensé,

$$\mu_j \sqrt{\bar{n}} = \sqrt{\frac{3k}{N_g} \left(1 - \frac{T \chi_f}{a}\right)}$$

Le moment non compensé s'annule à la température $T_N = \frac{a}{\chi_f}$. La température T_N est déterminée par l'intersection de la loi de Curie $\frac{1}{\chi_i} = \frac{T}{a}$ et d'une horizontale d'ordonnée $\frac{1}{\chi_{of}}$. Les températures de Néel ainsi définies sont réunies dans le tableau suivant. Elles sont proportionnelles à la concentration.

% at.	0,69	1,045 N°2	1,51	1,73	2,04	2,91
T_N en °K	5	11	18	22	24,5	31,5

14.2. ORIGINE DE L'ANTIFERROMAGNETISME

La température de Néel étant proportionnelle à la concentration, nous supposons que l'antiferromagnétisme est du type CuMn. Le nombre de porteurs magnétiques par unité de volume de région antiferromagnétique est proportionnel à la concentration.

Dans un modèle d'interaction de Blandin Friedel (1.6, 8) la susceptibilité et la chaleur spécifique par unité de volume à très basses températures sont indépendantes de la concentration. Nous supposons ici que le volume total des régions antiferromagnétiques varie avec la concentration. Nous calculons la susceptibilité pour un même volume de régions antiferromagnétiques dans des alliages de différentes concentrations afin de vérifier si elle est indépendante de x.

Soit χ_{of} la susceptibilité finale antiferromagnétique au zéro absolu par gramme d'alliage. Si on suppose que seuls les porteurs de moment magnétique dans les grains contribuent à la susceptibilité, le volume occupé par ces moments est $v = \sum v_g = N_g \bar{v}_g$ (\bar{v}_g est le volume moyen d'un grain). La susceptibilité par gramme de grain n'est donc pas χ_{of} mais $\chi_{of} \frac{V}{v}$; V étant le volume occupé par 1 gramme d'alliage. Soit n le nombre total d'atomes dans un volume unité de région antiferromagnétique. Dans ce volume il y a donc $n\rho x$ porteurs magnétiques puisque la température de Néel est proportionnelle à x (ρ étant une constante). Dans le volume $v = N_g \bar{v}_g$ il y a donc n_p porteurs de moment $n_p = N_g \bar{v}_g \cdot n\rho x = v n\rho x$.

Le volume v est égal à

$$\frac{n_p}{n \cdot \rho x}$$

La susceptibilité par unité de volume de grain est

$$\chi_{of} \frac{V}{n_p} \cdot n\rho x$$

Supposons que les porteurs de moment magnétique existant dans les grains aient un moment magnétique indépendant de x ; supposons encore que les constantes de Curie observées soient essentiellement dues aux porteurs existant dans les grains ; ce qui revient à négliger la contribution de la solution solide à la constante de Curie. Ces hypothèses sont raisonnables sauf peut-être pour les faibles concentrations où le nombre de grains est très faible. La constante de Curie est une mesure du nombre n_p de porteurs de moment μ .

$$C = n_p \frac{\mu^2}{3k} \quad n_p = \frac{3k C}{\mu^2}$$

La susceptibilité par unité de volume de grain s'écrit alors en fonction de la constante de Curie

$$\frac{\chi_{of} V n\rho x \cdot \mu^2}{3k C}$$

Nous ne connaissons pas les paramètres ρ et μ , mais dans le cadre des hypothèses émises ils sont indépendants de la concentration. On peut déterminer cette susceptibilité à un coefficient numérique près en calculant la quantité $\chi_{of} \frac{x}{C}$. Nous avons réuni dans le tableau II les valeurs obtenues.

Elles ne diffèrent pas de plus de 25 %, sauf celle de l'alliage à 0,6 % dont la constante de Curie a été évaluée à partir d'une loi de Curie-Weiss illusoire. Si on avait choisi comme constante de Curie de cet alliage celle qui est déduite de la loi de Curie de la susceptibilité initiale, on aurait trouvé la valeur 15.

TABLEAU II

% at.	0,69	1,045	1,51	1,73	2 n°3	2,04 n°4	2,91 %
χ_{of}	$8 \cdot 10^{-7}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$10,5 \cdot 10^{-6}$	$14,7 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$	$19,3 \cdot 10^{-6}$
$C \cdot 10^4$	0,37	0,53	2,22	4,2	5,1	5,8	10,35
$\chi_{of} \frac{x 10^2}{C}$	1,5	5,25	5,45	4,35	5,76	5,28	5,55

On retrouve ainsi la propriété théorique fondamentale des alliages dilués antiferromagnétiques ; ceci montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec les hypothèses émises : une température de Néel proportionnelle à la concentration, un moment μ par porteur indépendant de la concentration et un antiferromagnétisme limité à des régions isolées de l'alliage.

Remarque : Dans les alliages de type Cu-Mn, cette propriété n'a jamais été vérifiée de manière rigoureuse. Mais les résultats de chaleur spécifique de CuMn AuFe sont une preuve de la validité de cette hypothèse car la théorie de la susceptibilité au zéro absolu est analogue à la théorie de la chaleur spécifique (voir chapitre I). Dans les alliages Cu-Co nous avons affaire à des monodomains indépendants ; il n'y a donc pas de complication à craindre dans la réponse d'un système à un champ magnétique.

Le fait que la susceptibilité au zéro absolu par unité de volume de grain est indépendante de la concentration a pour conséquence que la susceptibilité au zéro absolu par unité de volume d'alliage est une mesure du volume des grains et une mesure du rapport $\Delta C_p/T$ de la chaleur spécifique à la température. Nous examinerons plus loin les variations respectives de la chaleur spécifique et de la susceptibilité des alliages Cu-Co avec la concentration.

14.3. DESCRIPTION DES PROPRIETES DE L'ALLIAGE DANS L'HYPOTHESE OU SEULS LES GROUPES DE PLUS DE 3 ATOMES PREMIERS VOISINS SONT PORTEURS D'UN MOMENT MAGNETIQUE

Nous supposons ici que seuls les groupes d'au moins 3 atomes de cobalt premiers voisins sont susceptibles de provoquer un découplage des niveaux liés virtuels. Cette hypothèse avait déjà été envisagée par Blandin à propos des alliages Cu-Ni (I.6). Selon J. Friedel un phénomène de ce type pourrait se produire dans les alliages Cu-Co (IV.15).

Nous divisons l'alliage en deux parties. Une fraction du cobalt est engagée dans la solution solide de concentration moyenne x_s et une autre fraction est engagée dans des régions de concentration accrue. Le nombre de groupes de 3 atomes dans la solution solide est petit. Nous supposons qu'un champ de 15 koe suffit pour aligner leurs moments magnétiques à basses tempé-

ratures car ils sont soumis à de faibles champs moléculaires. Les résultats de résistivité montrent que l'alliage à 0,6 % est en solution solide bien désordonnée. L'aimantation à saturation des groupes de 3 isolés est prépondérante par rapport à la somme des moments non compensés des grains présents dans cet alliage. On observe d'ailleurs une croissance continue de la susceptibilité initiale quand la température s'abaisse (figure IV, 5). Nous admettons donc que la quantité σ_{of} représente une borne supérieure de l'aimantation à saturation des moments magnétiques dans la solution solide.

14.4. CALCUL DU MOMENT D'UN AMAS DE 3 ATOMES

Dans l'hypothèse d'une solution solide parfaitement désordonnée de concentration $x = 0,0069$, la probabilité pour qu'un atome de cobalt appartienne à un groupe de 3 est égale à $150 \cdot x^3$ (IV.17) soit $48 \cdot 10^{-6}$. La saturation σ_{of} est égale à $1,28 \cdot 10^{-7}$ u.e.m/g. L'aimantation par atome de cobalt participant à des groupes de 3 est $2,81 \cdot 10^{-20}$. Le moment μ_3 par groupe de 3 est donc de l'ordre de $8,4 \cdot 10^{-20}$ u.e.m. soit $9\mu_B$.

Si notre hypothèse est valable, il doit être possible de reconnaître sur les courbes d'aimantation des alliages de différents pourcentages l'existence d'une fraction paramagnétique à toutes les températures. Dans les alliages du type 2 %, nous remarquons que σ_f , au lieu de se saturer en-dessous de la température de blocage continue de croître régulièrement jusqu'à $0,1^\circ K$. Dans les alliages 1 % et 0,6 %, on remarque que la susceptibilité initiale est inversement proportionnelle à la température jusqu'à $0,3^\circ K$, même en dessous de la température d'apparition de la rémanente, (figure IV, 4,5) quand elle existe. Le paramagnétisme est en effet d'autant plus visible que l'aimantation due aux régions antiferromagnétiques est plus faible.

Il convient d'évaluer maintenant l'aimantation à saturation de ces moments paramagnétiques dans les autres pourcentages. Une hypothèse raisonnable est obtenue en considérant que la somme des moments non compensés M_g des grains est égale à $2 \sigma_{OR}$. Nous remarquons en effet que σ_{of} est toujours supérieure à $2 \sigma_{OR}$, même dans les alliages de fortes concentrations ou l'aimantation des grains prédomine. Nous convenons donc de considérer que l'aimantation σ_{of} au zéro absolu se compose de l'aimantation à saturation des moments non compensés M_g des grains et de l'aimantation à saturation $(\sigma_{of} - 2 \sigma_{OR})$ des groupes de 3 atomes de cobalt dans la solution solide (figure IV, 8).

Les régions de concentration accrue occupent un volume V_g dans un échantillon de volume V . La solution solide occupe le volume V_s et $V_s + V_g = V$. Soit N le nombre total d'atomes (Cu + Co) dans l'échantillon de volume V . Soit x la concentration atomique nominale. Le nombre total d'atomes de cobalt introduit dans l'alliage est $Nx = n_s + n_g$.

n_s est le nombre d'atomes de Cobalt dans la solution solide, n_g le nombre total d'atomes de cobalt introduit dans les grains.

Soit x_s la concentration en atomes de cobalt dans la solution solide

$$n_s = x_s N \cdot \frac{V_s}{V}.$$

Soit x_g la concentration en atomes de cobalt dans les grains.

x_{1g} représente la concentration en atomes porteurs de moment

x_{2g} représente la concentration en atomes non magnétiques dans les grains

$$n_g = x_g N \cdot \frac{V_g}{V} = (x_{1g} + x_{2g}) N \frac{V_g}{V}$$

On obtient la première relation entre les concentrations en écrivant

$$Nx = n_s + n_g = x_s N \cdot \frac{V_s}{V} + (x_{1g} + x_{2g}) N \frac{V_g}{V}$$

$$x = x_s \left(1 - \frac{V_g}{V}\right) + (x_{1g} + x_{2g}) \frac{V_g}{V}$$

Nous supposons qu'aux concentrations x supérieures à 0,01 le nombre d'atomes magnétiques dans la solution solide est négligeable par rapport au nombre d'atomes magnétiques dans les grains. Le nombre d'atomes magnétiques dans les grains est $x_{1g} N \frac{V_g}{V}$. Le nombre de triplets est $\frac{x_{1g} N V_g}{3V} = \frac{3kC}{\mu_3^2}$ où C est la constante de Curie hautes températures et μ_3 le moment d'un triplet. Afin de ne pas compliquer le calcul nous supposons que le moment effectif est égal au moment à saturation.

D'après les études magnétiques que nous avons effectuées nous savons que $x_{1g} = \rho x$ puisque la température de Néel est proportionnelle à la concentration ; ρ est une constante.

Soit $P_3(x_s)$ la probabilité pour qu'un atome de cobalt de la solution solide appartienne à un groupe de trois. On peut donc calculer l'aimantation à saturation de la solution solide de concentration x_s .

$$\left(1 - \frac{V_g}{V}\right) P_3(x_s) \cdot N \cdot \frac{\mu_3}{3} = \sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$$

En combinant les 3 relations précédentes on trouve

$$\left(1 - \frac{9kC}{\mu_3^2 N x_{1g}}\right) P_3(x_s) \cdot N \cdot \frac{\mu_3}{3} = \sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$$

Ces relations permettent de calculer μ_3 et x_s

$$\mu_3^2 = \frac{9kC}{N x_{1g}} \frac{x_{1g} + x_{2g} - x_s}{x - x_s}$$

En éliminant μ_3 entre les relations on trouve

$$P_3(x_s) = (\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}) \left[\frac{x_{1g}}{NkC} \cdot \frac{x_{1g} + x_{2g} - x_s}{(x_{1g} + x_{2g} - x)^2} (x - x_s) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Evaluation des différents paramètres

Pour trouver x_s il faut connaître x_{1g} et x_{2g} . Nous supposons que dans les régions antiferromagnétiques nous avons une solution solide parfaitement désordonnée de concentration $x_{1g} + x_{2g}$. $x_{1g} = x_{1g} + x_{2g} - P_1(x_g) - P_2(x_g)$.

P_1 est la probabilité pour qu'un atome de cobalt soit isolé et P_2 est la probabilité pour qu'un atome de cobalt appartienne à une paire. Nous avons représenté figure IV, 14 la quantité $x_{2g} = P_1 + P_2$ en fonction de $x_g = x_{1g} + x_{2g}$ pour des concentrations allant jusqu'à 12 %. Il s'agit de préciser maintenant la valeur de la concentration en cobalt $x_{1g} + x_{2g}$ à l'intérieur des régions antiferromagnétiques. Le seul paramètre inconnu est ρ . Comme $x_{1g} = \rho x$, ρ , une fois choisi, est déterminé pour toutes les concentrations, puisque la température de Néel est proportionnelle à x .

Nous déterminons ρ en comparant la température de Néel de nos alliages à celles des Cu-Mn. La température de Néel des régions antiferromagnétiques de Cu-Co est 10°K quand $x = 0,01$. x_{1g} doit être de l'ordre de x si on veut que les interactions entre atomes de manganèse ou groupes de 3 de cobalt soient du même ordre de grandeur. ρ est donc de l'ordre de 1. Si l'interaction est plus forte entre groupes de 3, il faudra choisir une valeur de ρ plus petite que 1. A partir des valeurs de ρ et de la figure IV, 14 on déduit automatiquement les valeurs de x_{2g} .

On peut alors résoudre l'équation donnant x_g par une méthode graphique (figure IV, 15) et en déduire la valeur $P_3(x_g)$ correspondante et calculer le moment μ_3 pour chaque pourcentage. Nous avons réuni dans le tableau III les résultats obtenus pour $\rho = 1$.

TABLEAU III

% at	$\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ uem/g	C uem/g	μ_3 en u. e. m	μ_3 en μ_B
1,045	$4 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-4}$	$14,3 \cdot 10^{-20}$	15,4
2,04 n°4	$8 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$15,6 \cdot 10^{-20}$	16,8
2,91	$15 \cdot 10^{-2}$	$10,35 \cdot 10^{-4}$	$14,3 \cdot 10^{-20}$	15,4

14.5. DISCUSSION DES RESULTATS

Influence du terme $\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ sur la valeur de μ_3 .

La quantité $\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ est mal connue. Nous avons supposé que l'aimantation rémanente au zéro absolu est égale à la moitié de la somme des moments non compensés. Supposons que $\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ puisse être deux fois plus grand. μ augmente alors de 6 % quand $\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ varie d'un facteur 2. Il suffit donc de connaître un ordre de grandeur de $\sigma_{of} - 2 \sigma_{or}$ pour calculer μ_3 .

Influence de la valeur de C.

La valeur de C utilisée peut être trop grande en raison de la présence de groupes ferromagnétiques. Supposons que cette valeur de C soit trop grande d'un facteur 1,5. Le moment magnétique passe de la valeur $14,1 \cdot 10^{-20}$ à la valeur $12 \cdot 10^{-20}$.

Influence des amas de plus de 3 atomes

Si dans l'alliage à 3 % on suppose que les porteurs de moments dans les régions antiferromagnétiques comportent en moyenne 4 atomes de cobalt

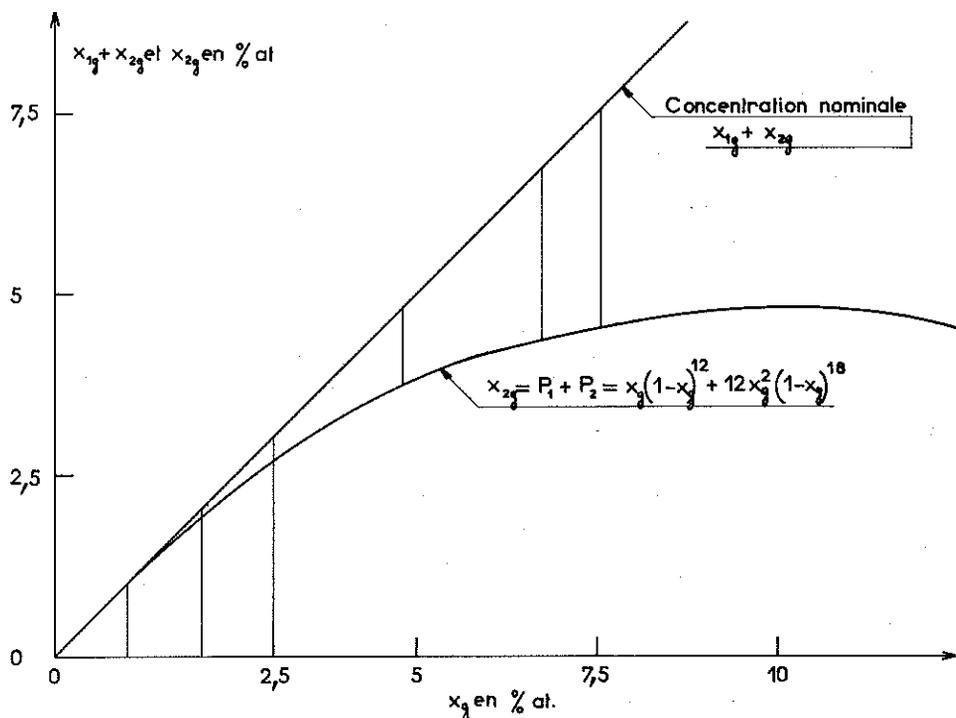


Figure IV, 14 - Pourcentage d'atomes de Cobalt isolés ou participant à des paires dans un alliage de concentration nominale x (IV.17).

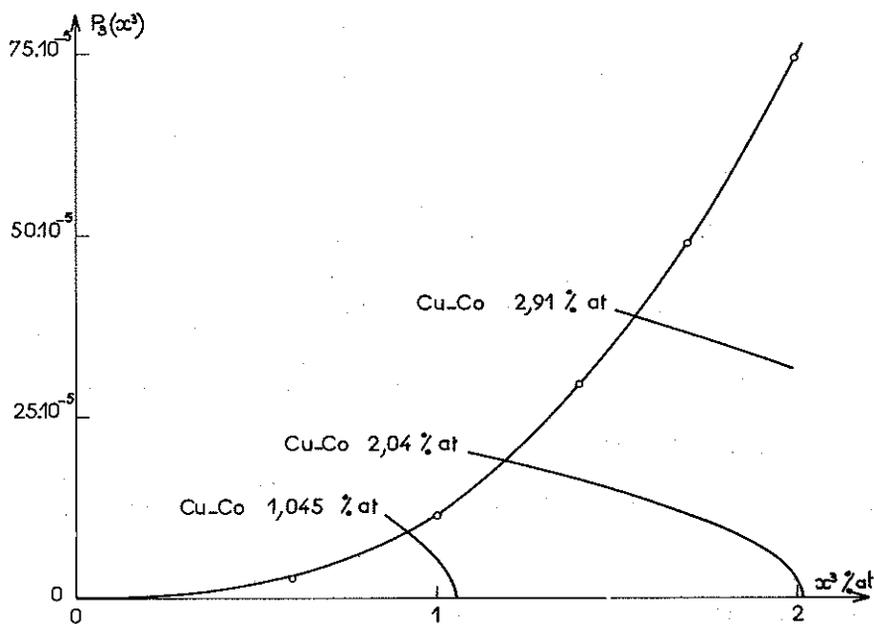


Figure IV, 15 - Détermination graphique de x_3 , concentration de Cobalt dans la solution solide entourant les régions de concentration accrue dans l'hypothèse $\rho = 1$.

il faut diviser la constante de Curie par 1,33. On est alors ramené au problème précédent. Il en est de même si on tient compte du rapport entre le moment effectif et le moment à saturation.

Influence des valeurs de ρ .

Si on choisit $\rho = 2$, le moment μ_3 calculé devient égal à $12,8 \cdot 10^{-20}$ u. e. m. dans l'alliage à 2,91 %. Si on choisit $\rho = 1/2$ dans le même alliage le moment μ_3 est alors égal à $16,8 \cdot 10^{-20}$.

Influence de la valeur de x_{2g} .

Afin d'évaluer x_{2g} nous avons supposé que l'alliage sans être homogène est désordonné dans les régions de concentration x_s ou x_g . On peut aussi supposer que dans certaines régions, il y a beaucoup plus de triplets que ne le prévoit le calcul des probabilités en raison de la tendance au regroupement. A la limite on peut imaginer que $x_{2g} = 0$ et que $x_{1g} = x$. Nous effectuons donc le calcul pour $x_{1g} = x = x_s$ et $x_{2g} = 0$. Ce modèle limite suppose qu'il n'y a pas de fluctuation de concentration mais simplement des zones de l'alliage où tous les atomes de cobalt sont groupés par 3. On trouve encore $\mu_3 = 11,2\mu_B$ pour le 1 %, $9,7 \mu_B$ pour le 2 %, $13,3\mu_B$ pour le 3 %.

Le résultat obtenu dépend assez peu des hypothèses émises au sujet de la structure des régions antiferromagnétiques. Le modèle permet donc de calculer l'ordre de grandeur de μ_3 sans qu'il soit possible de préciser comment se traduit exactement la ségrégation. Ce moment est toujours compris entre 9 et $15\mu_B$.

Des valeurs aussi grandes n'ont rien d'impossible dans un modèle d'états liés virtuels découplés. La condition de Blandin (I.6,8) exprime que le découplage est maximal quand il est stable. On peut donc s'attendre à observer de très grands moments magnétiques.

14.6. SIGNIFICATION PHYSIQUE DE LA LOI DE VARIATION THERMIQUE DU MOMENT NON COMPENSE (voir § 14.1.)

La susceptibilité antiferromagnétique par unité de volume de grain est indépendante de la concentration. On peut donc dire que la susceptibilité au zéro absolu est une mesure de la fraction $g(0)$ des sites en champ moléculaire nul. La fonction de distribution des champs moléculaires est peu variable au voisinage des champs moléculaires nuls. Cette propriété est vérifiée par tous les alliages dilués dont l'anomalie de chaleur spécifique est proportionnelle à T.

Il y a toute une gamme de températures de Néel correspondant à la distribution des champs moléculaires. C'est pourquoi devant l'impossibilité de connaître exactement cette fonction de distribution, nous définissons la largeur de la transition à partir de la propriété la plus simple commune à tous les alliages : la constance de $g(H)$ au voisinage de $H = 0$. (I.8,10,24)

Nous supposons que $g(H)$ a une forme rectangulaire ; $g(H)$ est constant quand H est compris entre $-H_w$ et $+H_w$ et nul au delà de ces valeurs. L'aire du rectangle est égale à l'unité. Si la distribution réelle est une lorentzienne, la température de transition que nous avons définie correspond au champ moléculaire $H_w = \frac{\pi}{2} \Delta$ ou 2Δ est la largeur de la lorentzienne. Dans un tel modèle le nombre de sites excités thermiquement est donc proportionnel à H

c'est-à-dire proportionnel à T . Seuls les moments encore ordonnés participent au moment non compensé M_g . Le nombre de moments N ordonnés à la température T est donc défini par la relation $\frac{N(T)}{N_p} = 1 - \frac{T}{T_n}$; N_p étant le nombre total de porteurs de moment magnétique dans les grains. Nous supposons que ce nombre N correspond encore à une distribution au hasard, dans les grains. $N(T)$ est aussi égal à $N_g \bar{n}(T)$; $\bar{n}(T)$ nombre de porteurs encore couplés à la température T ; $\bar{n} = \frac{N_o}{N_g} (1 - \frac{T}{T_n})$. Le moment non compensé du grain est donc

$$\mu_g \sqrt{\bar{n}} = \mu_g \sqrt{\frac{N_p}{N_g} \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)}$$

Cette relation a la même forme que la relation expérimentale. Le modèle simplifié de Blandin Friedel s'applique donc très bien à ce système. On peut identifier la relation précédente avec la relation expérimentale et on trouve $T_n = \frac{a}{\chi_{of}}$ et $a = \frac{N_p \mu_g^2}{3k}$. a représente ainsi la constante de Curie additionnelle que l'on obtiendrait si le moment M_g ne variait pas avec la température.

15. LES CHALEURS SPECIFIQUES DES ALLIAGES Cu-Co

Nous avons déjà montré que la chaleur spécifique au-dessus de quelques degrés K. est proportionnelle à la température et varie comme le carré de la concentration (IV. 7, 8).

Plusieurs interprétations ont été avancées ; mais elles sont en contradiction avec les propriétés magnétiques que nous avons observées. Klein (IV.18) considère que la température T_b ou encore la température du maximum de la susceptibilité initiale représente la température de Néel de l'alliage. La fonction de distribution des champs moléculaires qu'il en déduit (une gaussienne) a une largeur faible puisque la température de Néel est petite. La contribution à la chaleur spécifique à 4°K provient donc des extrémités de la distribution de champs moléculaires et non pas du centre. Ce modèle est incompatible avec le nôtre car il suppose que l'atome isolé de cobalt porte un moment magnétique. Par contre, notre modèle est susceptible d'expliquer le comportement thermique de l'alliage.

15.1. LE TERME PROPORTIONNEL A LA TEMPERATURE ABSOLUE (($\Delta\gamma$)T)

Dans les alliages Cu-Co, la température de Néel est, comme nous l'avons montré, beaucoup plus élevée qu'il n'apparaît à première vue. C'est le centre de la distribution des champs moléculaires qui intervient dans la chaleur spécifique de basses températures. On obtient ainsi, comme dans les alliages Cu-Mn et Au-Fe une chaleur spécifique linéaire en température ($\Delta\gamma$)T.

Le coefficient α ne peut pas être indépendant de la concentration parce que le volume occupé par les régions antiferromagnétiques est beaucoup plus petit que le volume de l'alliage. La susceptibilité au zéro absolu est comme dans tous les alliages étudiés, la mesure de la densité $g(0)$ des sites en champ moléculaire nul. La chaleur spécifique est donc proportionnelle à χ_{of} . Nous avons reporté figure IV,16 les variations de χ_{of} avec la concentration.

On voit que χ_{of} varie comme x^2 aux faibles concentrations. Aux concentrations plus fortes, tant pour la chaleur spécifique que pour la susceptibilité, la loi n'est plus vérifiée. L'accroissement de χ_{of} avec x est beaucoup moins rapide. Il en est de même pour la chaleur spécifique.

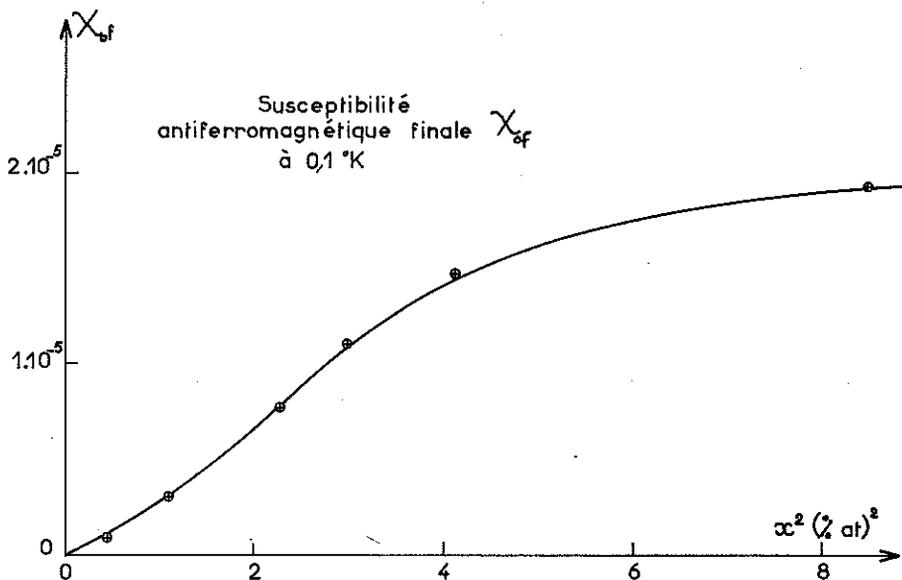


Figure IV, 16 - Susceptibilité finale antiferromagnétique en fonction de x^2 (la courbe de chaleur spécifique en fonction de x^2 a la même allure (IV.7).)

15.2. ANOMALIE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE DE BLOCAGE DES GRAINS

L'augmentation de la chaleur spécifique à basses températures est causée par la contribution de l'énergie d'anisotropie à la chaleur spécifique. Ce problème a été traité par Schröder (IV.20) et Bean (IV.19). La hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir le moment M_g pour passer d'une direction de facile aimantation à la direction opposée est $20 k T_b$. Lorsque kT est de l'ordre de $20 k T_b$, la contribution de l'énergie d'anisotropie à la chaleur spécifique est égale à zéro. Lorsque T est compris entre une température T_f égale à $\frac{2\mu_0 H}{k}$ (H champ d'anisotropie du grain) et $20 T_b$, la chaleur spécifique du grain est constante et égale à k . En-dessous de T_f elle tend rapidement vers zéro.

Ce modèle simple permet de comprendre pourquoi le terme complémentaire à $(\Delta\gamma)T$ s'étend à des températures beaucoup plus grandes que la température de blocage la plus élevée T_b . Cette anomalie devrait rester constante jusqu'à 12°K au moins puisque la température de blocage moyenne est de l'ordre de $0,6^\circ\text{K}$. Or il semble que l'anomalie disparaît à une température beaucoup plus basse. On peut expliquer ce phénomène par la diminution de l'énergie d'anisotropie des grains avec la température. Nous avons observé en effet dans l'étude magnétique, que le moment non compensé décroît rapidement quand la température s'élève.

Au zéro absolu la contribution des grains à la chaleur spécifique doit être égale à zéro. Il est donc normal que la chaleur spécifique due à l'anisotropie des grains passe par un maximum compris entre 0 et $20 T_g$. Dans le 2 % ce maximum est situé à $3,1^\circ\text{K}$.

Connaissant le moment M_g , on peut calculer un ordre de grandeur du maximum de la chaleur spécifique. Nous calculons M_g à partir de la constante de Curie additionnelle a. On trouve $53 \cdot 10^{-20}$ u.e.m pour le 2 %.

Le nombre de grains est $\frac{2 \sigma_{08}}{M_g}$ par gramme d'alliage, soit $6,6 \cdot 10^{17}$. La contribution de chaque grain à la chaleur spécifique est de l'ordre de k. La contribution totale par mole est donc de 0,6 mJ.

La valeur expérimentale semble atteindre 3 mJ dans l'expérience de Veyssié. Il ne faut pas s'attendre à une meilleure concordance en raison de la dispersion des résultats de chaleur spécifique. Il est possible aussi que les atomes aux frontières des grains ajoutent une contribution supplémentaire. On retrouverait ainsi, en partie, l'hypothèse de Klein (IV, 18).

15.3. EVALUATION DU TERME $(\Delta\gamma)T$ DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

On peut prévoir à partir de notre modèle les valeurs approximatives du terme $(\Delta\gamma)T$ de la chaleur spécifique. L'entropie mise en jeu doit être égale à $\Delta S = k N_p \log (2S + 1)$.

N_p est le nombre de porteurs participant aux grains. Ce nombre est défini à partir des constantes de Curie. Si on choisit $S = \frac{9}{2}$, ΔS est égal à $k N_p \log 10$. Si on choisit $S = \frac{12}{2}$, $\Delta S = k N_p \log 13$. Nous avons évalué la température de Néel en schématisant la fonction de distribution. On peut opérer de la même façon avec les chaleurs spécifiques en considérant que C_p est égal à $(\Delta\gamma)T$ tant que $T \leq T_N$. Pour $T > T_N$, $C_p = 0$. (figure IV, 17)

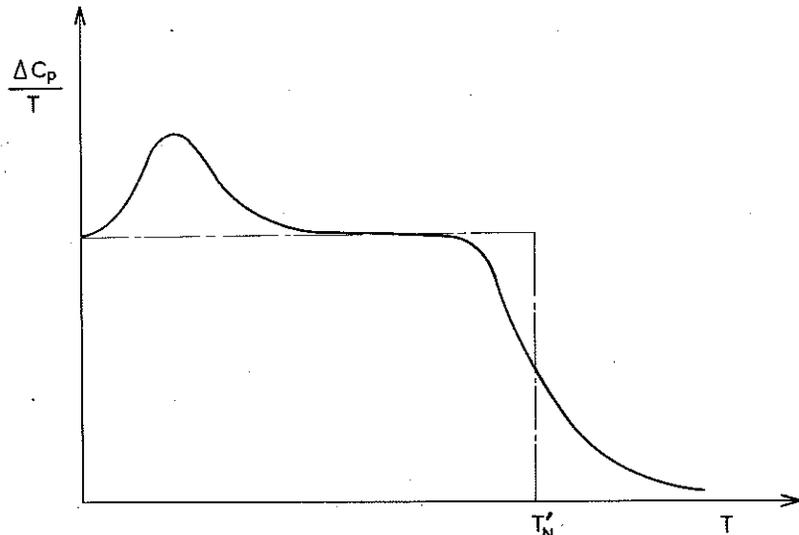


Figure IV, 17 - Variation probable de $(C_{r_{all}} - C_{r_{cu}}) / T$ en fonction de T .

L'entropie mise en jeu est alors de l'ordre de $(\Delta\gamma)T_H$. On peut donc calculer pour chaque alliage : les quantités $N_p k \log 10$; $N'_p k \log 13$; $\Delta\gamma$ et $\Delta\gamma'$. Les valeurs calculées (tableau IV) encadrent les valeurs expérimentales. Ce modèle simple de chaleur spécifique confirme donc que les moments μ_3 sont grands et de l'ordre de grandeur des valeurs calculées grâce au modèle des régions antiferromagnétiques.

TABLEAU IV
Valeurs de $\Delta\gamma$ calculées

% at	1,045	1,51	1,73	2,04 n°4	2,91
$10^{-20} N_p$ par mole	1,66	6,95	13,1	18,1	32,4
$10^{-20} N'_p$ par mole	0,933	3,9	7,36	10,2	18,2
T_H	11°	18°	22°	24,5°	31,5°
$\Delta\gamma$ en mJ/mole°K $S = 9/2$	0,48	1,22	1,9	2,35	3,30
$\Delta\gamma'$ $S = 12/2$	0,3	1	1,21	1,5	2,1

Ordre de grandeur des valeurs de $\Delta\gamma$ expérimentales

% at	1,067	1,5	1,78	2,134	2,45
$\Delta\gamma$ Zimmermann (IV.7) en mJ/mole	0,5	1,06	1,5	1	
$\Delta\gamma'$ Veyssié en (IV.8) mJ/mole	0,84			1,8	2,5

CONCLUSION

Nos résultats montrent :

1/ Que l'antiferromagnétisme que nous avons découvert dans le système Cu-Co semble se limiter à des régions obéissant à la théorie de Néel des grains fins.

2/ Que cet antiferromagnétisme est du même type que celui des alliages Cu-Mn et Au-Fe et qu'il obéit aux lois prévues par la théorie de Blandin-Friedel. Ce qui implique que le cobalt est plus ou moins distribué au hasard dans ces régions.

Un modèle simple de régions de concentration accrue permet en outre d'expliquer l'ensemble des propriétés magnétiques et thermiques, si on suppose que seuls les groupes d'au moins 3 atomes de cobalt premiers voisins sont magnétiques. Il permet de déterminer le moment du groupe de 3 atomes qui est de l'ordre de 9 à 12 μ_B . Si on effectue le même calcul dans l'hypothèse où seuls les groupes d'au moins 2 atomes de cobalt sont magnétiques,

on obtient des résultats peu satisfaisants et notamment un moment magnétique qui dépend de la concentration. Seules de nouvelles expériences permettront de déterminer si ce modèle représente bien la réalité physique. En particulier, il est nécessaire de vérifier si, à 4°K, la chaleur spécifique C_p des alliages Cu-Co et Au-Co est bien d'origine magnétique et non pas d'origine électronique. La mesure de C_p dans un champ élevé, devrait permettre de faire un choix entre ces deux hypothèses. Des traitements thermiques ou mécaniques ou encore l'irradiation doivent faire varier le nombre des amas dans un échantillon donné ; il est peut-être possible d'étendre le phénomène coopératif à la totalité de l'alliage.

BIBLIOGRAPHIE

- (IV.1) C. P. BEAN et J. D. LIVINGSTON - J. of Appl. Phys. 1959 - Suppl. au vol 30, p. 120 S.
- (IV.2) L. WEIL - J. de Phys. et de Radium, 20, 1959, p. 282.
- (IV.3) L. WEIL - Colloque National de Magnétisme - CNRS - Strasbourg 8-10 Juillet 1957.
- (IV.4) J. J. BECKER - Trans. Am. Inst. Mining, Met. Petrol. Engrs. 1957, 209, 59.
- (IV.5) I. S. JACOBS et R. W. SCHMITT - Phys. Rev., 113, 1959, p. 459.
- (IV.6) M. T. BEAL - J. Phys. Chem. Solids, 25, 1964, p. 453.
- (IV.7) L. T. CRANE et J. E. ZIMMERMAN - Phys. Rev. 123, 1961, p. 113.
- (IV.8) R. TOURNIER, J. J. VEYSSIE et L. WEIL - J. de Phys. et de Radium, 23, 1962, p. 672.
- (IV.9) E. W. PUGH et F. M. RYAN - Phys. Rev. 111, 1958, p. 1038.
- (IV.10) R. TOURNIER et L. WEIL - J. of Soc. Japan, 17.B1, 1962, p. 118.
- (IV.11) R. TOURNIER et L. WEIL - J. de Phys. et de Radium 23, 1962, p. 522.
- (IV.12) E. KNELLER - J. of Appl. Phys. 33, 1962, p. 1355.
- (IV.13) S. A. A. HERN, M. J. C. MARTIN and W. SUCKSMITH - Proc. Roy. Soc., 248, 1958, p. 145.
- (IV.14) Du CHATENIER - Thèse - Leiden - 1964.
- (IV.15) J. FRIEDEL - Communication personnelle 1962.
- (IV.16) A. W. OVERHAUSER - J. P. C. S. 13, 1960, p. 71.
- (IV.17) P. G. de GENNES, P. LAFORE et J. P. MILLOT - J. P. C. S. 11, 1959 p. 105.
- (IV.18) M. W. KLEIN - Phys. Rev. Letters 11, 1963, p. 408.
- (IV.19) J. D. LIVINGSTON et C. P. BEAN - J. Appl. Phys. 32, 1961, p. 1964.
- (IV.20) K. SCHRÖDER - J. Appl. Phys. 32, 1961, p. 880.

CHAPITRE V

LES SAUTS D'AIMANTATION AU DESSOUS DE 1°K

16. DESCRIPTION DU PHENOMENE

Dès nos premières mesures au dessous de 1°K, nous nous sommes aperçu que l'aimantation rémanente d'alliages Cu-Co mal trempés est extrêmement sensible aux chocs sur les butées limitant le déplacement de l'échantillon. Lorsqu'on s'efforce d'obtenir des extractions sans choc, l'aimantation rémanente reste constante jusqu'à une température T_s ; puis à cette température, elle décroît brusquement jusqu'à une nouvelle valeur. On obtient ainsi une décroissance sous forme d'escaliers. La valeur de l'aimantation rémanente obtenue à la température T_s correspond d'ailleurs sensiblement à la valeur maximale possible à la température T_s . Ces sauts d'aimantation disparaissent au voisinage de 0,8°K dans un alliage à 1 % de cobalt.

La même étude peut être faite en appliquant un champ en sens inverse de l'aimantation rémanente à température constante. Les variations d'énergie dues au champ magnétique peuvent être évaluées, alors que cela est impossible dans le cas d'une énergie apportée par choc. Par cette méthode, nous avons montré que l'aimantation irréversible s'acquiert à basse température et dans beaucoup d'alliages par sauts de grande amplitude (V.1, 2).

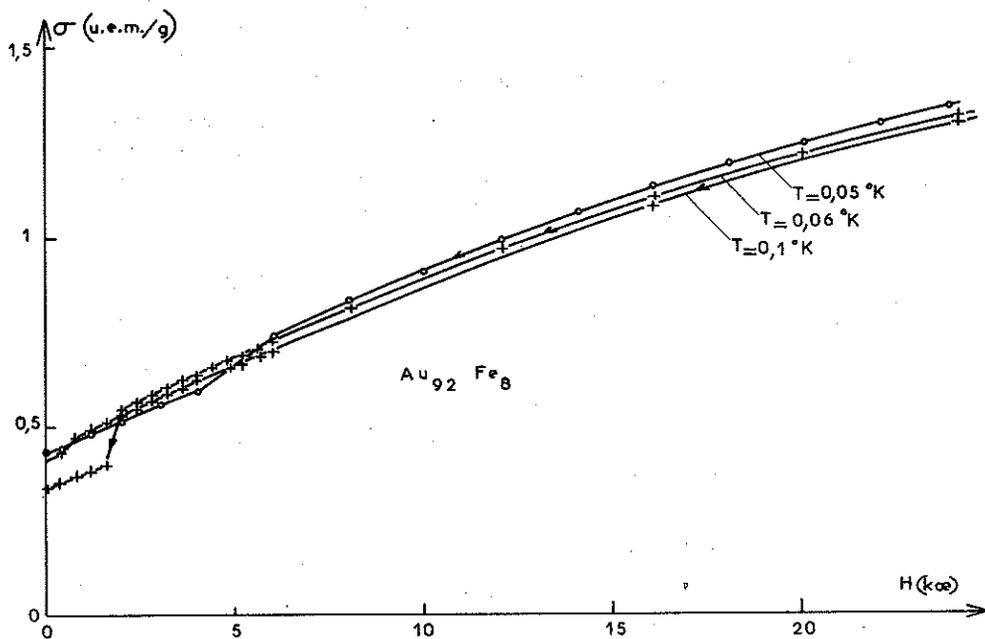
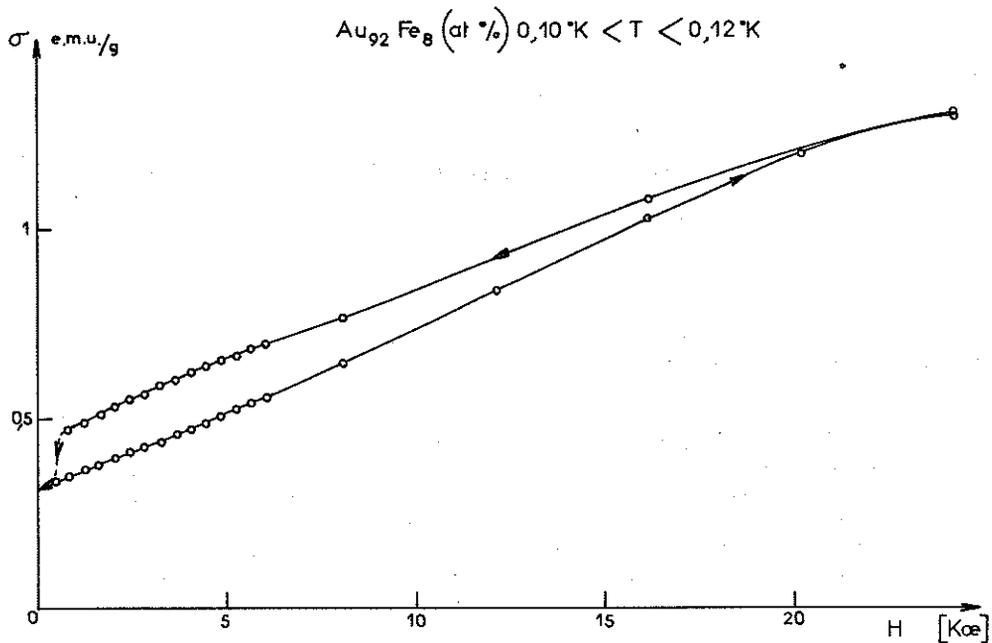
Ces phénomènes ne peuvent être expliqués que si l'on connaît l'origine de l'aimantation irréversible dans les alliages dilués. Nous avons déjà examiné ce problème dans les chapitres précédents. Nous pouvons maintenant décrire plus facilement les phénomènes de sauts d'aimantation.

16.1. SAUTS D'AIMANTATION DANS LES CHAMPS DECROISSANTS EN DESSOUS DE 1°K (figure V, 1, 2) (figure III, 4).

L'aimantation rémanente acquise après saturation dans 20 kOe à très basse température est irreproductible. Des discontinuités se produisent sur la courbe d'aimantation au voisinage du champ zéro. Sur la figure V, 2 on remarque que le champ dans lequel se produit le saut est extrêmement sensible à la valeur de l'aimantation initiale avant saut ; plus l'aimantation est grande, plus le saut se produit dans un champ élevé.

Avec les alliages $Cr_{35}Fe_{15}$, $Au_{94}Co_6$, $Cu_{97,1}Co_{2,9}$ il est possible d'obtenir l'aimantation rémanente maximale si on prend soin de faire décroître le champ très lentement.

On observe aussi que dans l'alliage $Au_{92}Fe_8$ il est nécessaire d'appliquer 25 kOe pour revenir ensuite à l'aimantation initiale avant saut (III.8) (figure V, 1).



Figures V,1 et V,2 - Sauts d'aimantation dans les champs décroissants.

16.2. SAUTS D'AIMANTATION DANS LES CHAMPS CROISSANTS EN DESSOUS DE 1°K

Partons de l'aimantation rémanente la plus grande possible et appliquons un champ en sens inverse. Dans certaines régions de cette branche du cycle d'hystérésis, on observe que l'aimantation varie par sauts de grande amplitude (figure V, 3). Afin de soustraire l'aimantation réversible qui masque les phénomènes irréversibles, nous avons étudié une branche du cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente. On part de l'aimantation rémanente σ_r obtenue après saturation on applique un champ inverse ; après avoir coupé le champ on mesure la nouvelle valeur de σ_r . Sur les figures V, 4, 5, 6, 7, nous avons représenté quelques uns des résultats obtenus. L'aimantation rémanente évolue par sauts de grande amplitude sauf dans les champs faibles où l'on observe une décroissance progressive. Entre chaque saut, l'aimantation rémanente est constante. Dans des champs un peu inférieurs au champ dans lequel se produit le saut, on observe de faibles variations de σ_r .

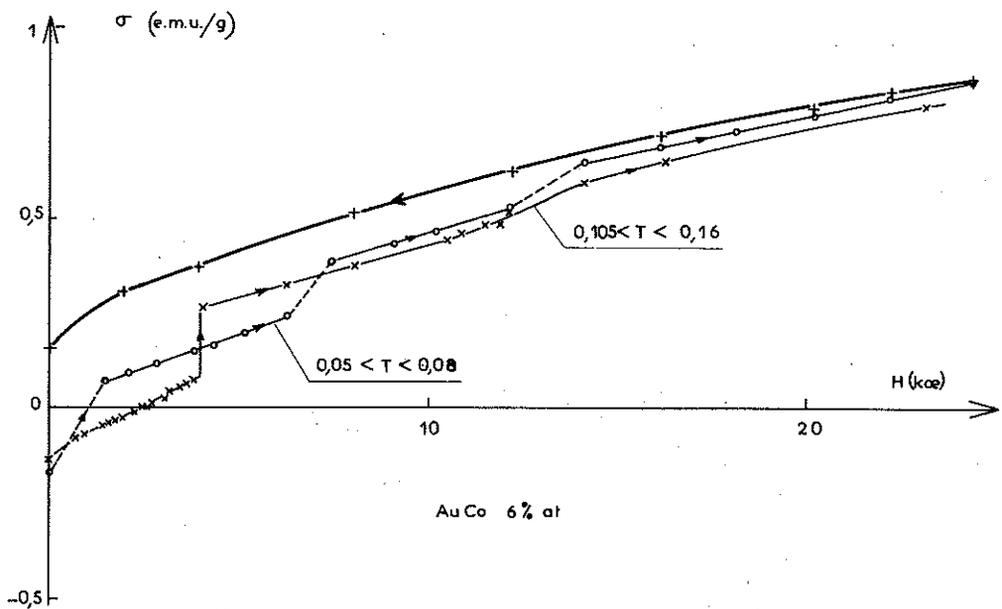


Figure V, 3 - Sauts d'aimantation dans les champs croissants.

16.3. REPRODUCTIBILITE DES SAUTS

Nous avons observé dans l'alliage Au-Fe une très grande reproductibilité des phénomènes. Si on porte l'aimantation avant saut en fonction du champ dans lequel se produit ce saut, on obtient une droite peu différente de celle qui est observée à 1,2°K (V. 3) (figure V, 8).

Les points représentant l'aimantation finale après saut dans un champ h se placent aussi sur une courbe, de même que les valeurs de l'aimantation rémanente avant saut et après saut (figure V, 9).

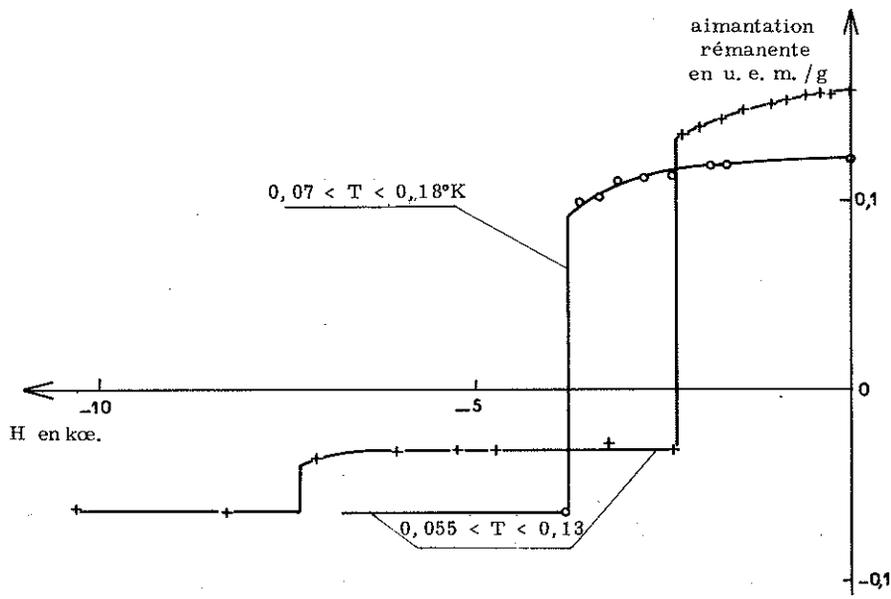


Figure V.4 - Hystérésis de l'aimantation rémanente σ_R - Au - Co 6 %.

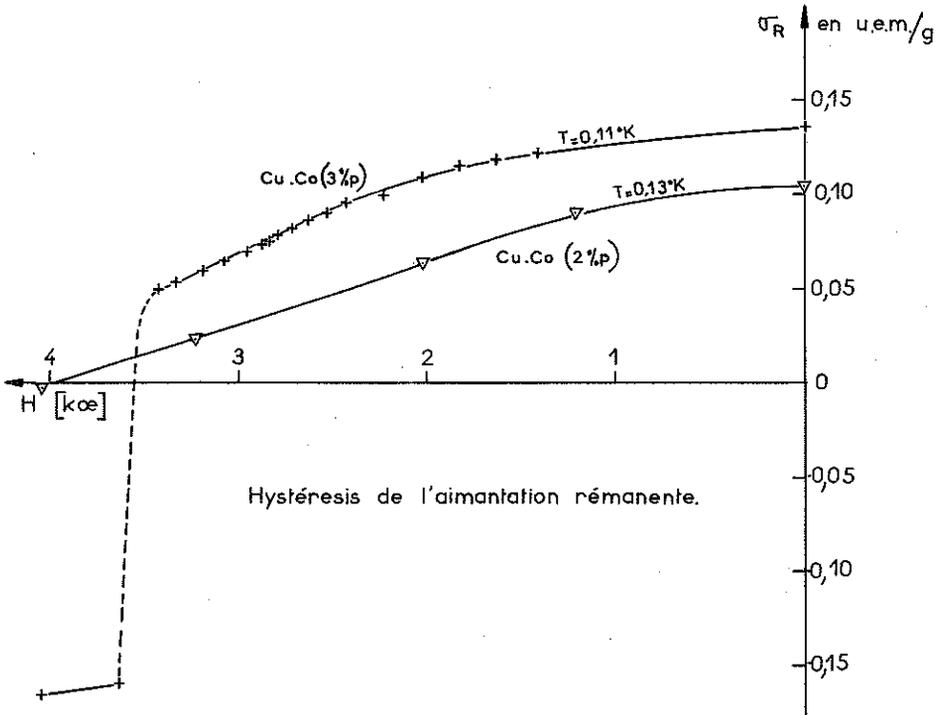


Figure V.5 - Hystérésis de σ_R - Cu-Co 3 %.

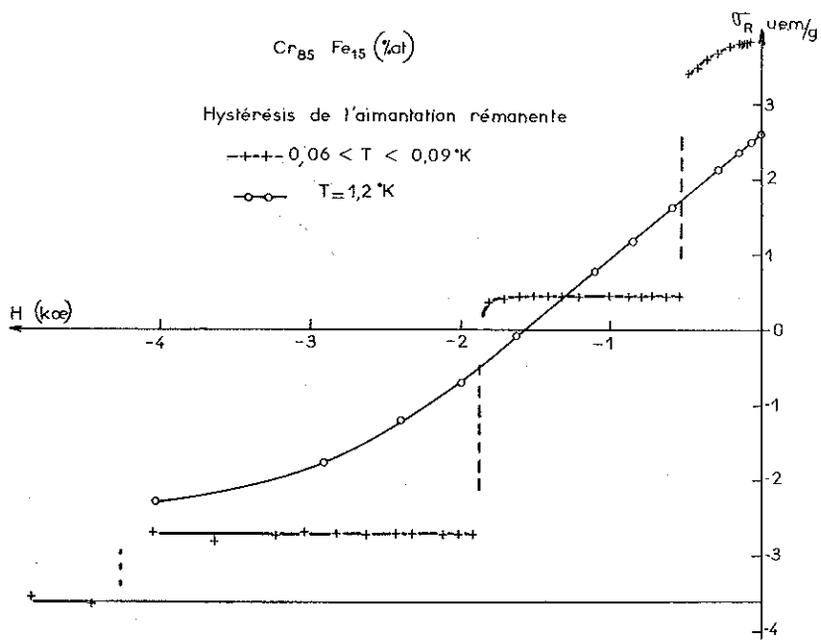


Figure V.6 - Hystérésis de σ_r - Cr-Fe 15 %.

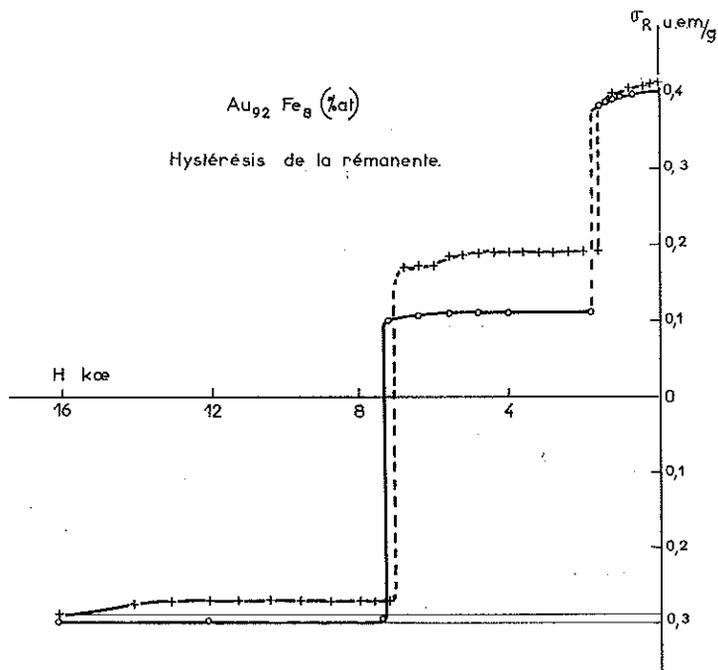


Figure V.7 - Reproductibilité des sauts - $\text{Au}_{92}\text{Fe}_8$.

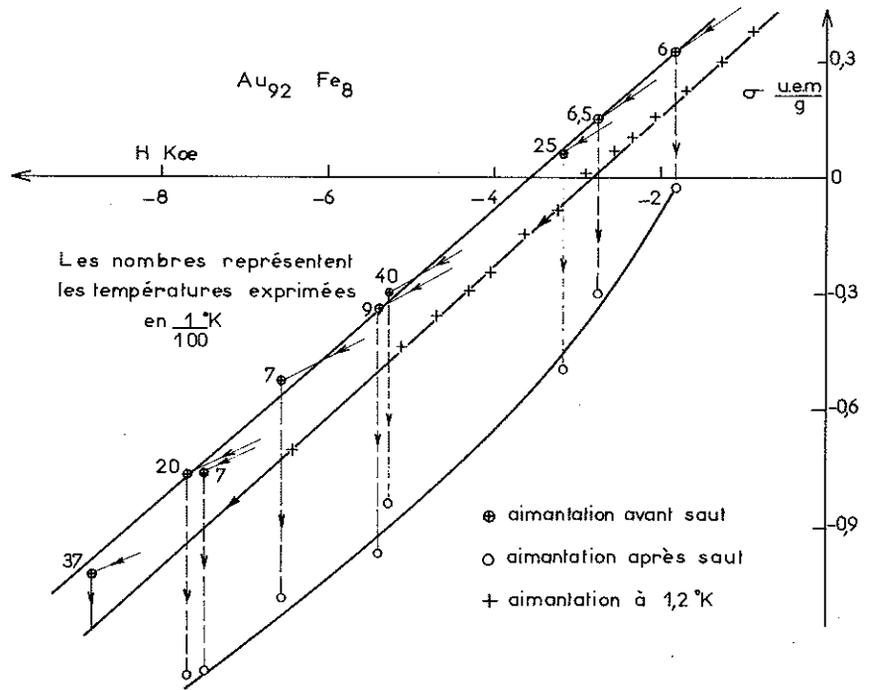


Figure V,8 - Courbe de départ et d'arrivée des sauts d'aimantation- $Au_{92}Fe_8$.

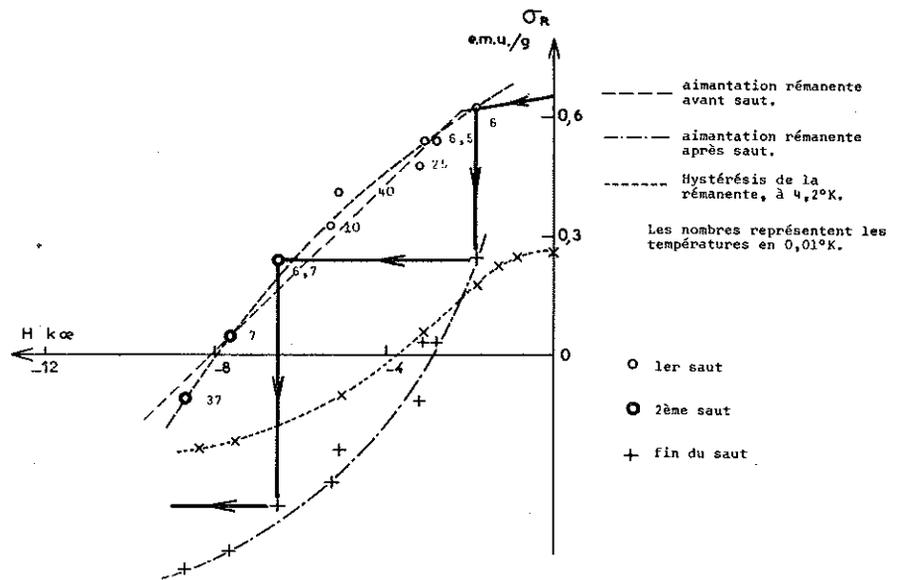


Figure V,9 - Hystérésis de la rémanente- $Au_{92}Fe_8$.

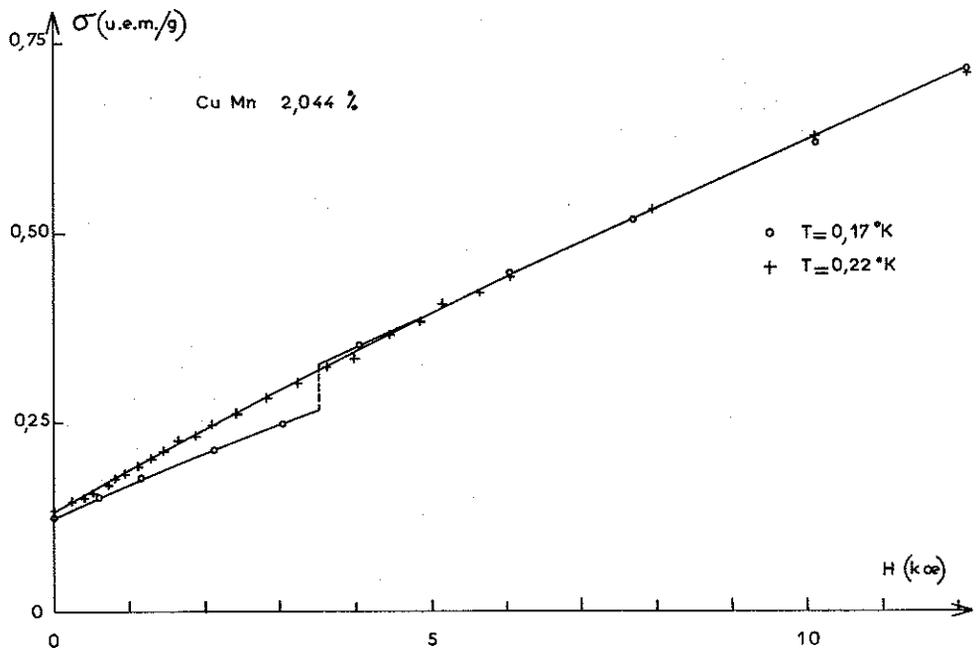


Figure V, 10 - Sauts d'aimantation en champ décroissant-Cu-Mn 2 %.

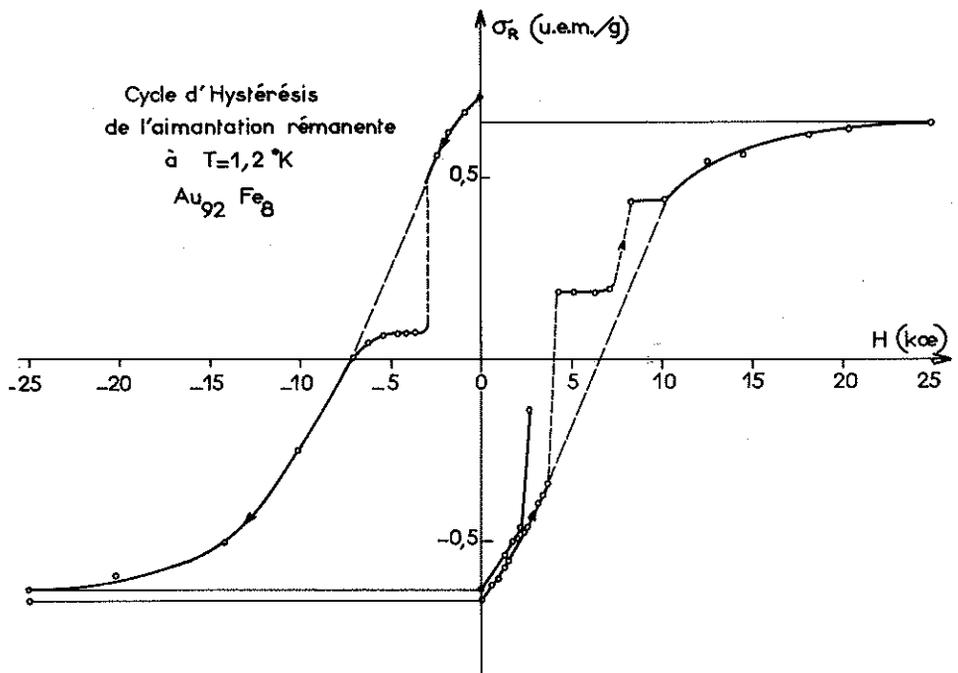


Figure V, 11 - Cycle d'hystérésis de l'aimantation rémanente à 1°2 - $\text{Au}_{92}\text{Fe}_8$.

16.4. LE CAS DE L'ALLIAGE Cu-Mn 2,044 % (figure V,10)

Pour cet alliage nous avons observé un saut d'aimantation dans des champs décroissant assez rapidement. Par contre, ce saut n'existe pas dans le cas d'un champ décroissant lentement. Dans les champs inverses, il est impossible de renverser l'aimantation en raison de l'existence d'une très forte anisotropie. Le système cuivre-manganèse devrait donc faire l'objet d'une étude particulière car ses propriétés semblent bien différentes de celles des alliages que nous avons étudiés.

16.5. CYCLE D'HYSTERESIS DE L'AIMANTATION REMANENTE AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A 1°K

Pour les alliages Cu-Co, Au-Co, Cr-Fe, l'aimantation rémanente à 1,2°K décroît linéairement en fonction du champ inverse. Les sauts d'aimantation n'existent pas. Ils apparaissent dans l'alliage Au-Fe lorsque la croissance du champ est assez rapide (figure V,11).

17. LE PROBLEME DE LA METHODE EXPERIMENTALE

Les phénomènes irréversibles mettent en jeu de grandes quantités de chaleur. Nous sommes obligés pour les étudier de diminuer le volume des échantillons afin de limiter le réchauffement trop rapide du sel paramagnétique.

Après un saut d'aimantation, l'échantillon s'est échauffé en raison de la variation d'aimantation irréversible. Puis, il se refroidit à nouveau à la température de source froide. Sur la figure V,12 on observe que la susceptibilité réversible, mesurée après un saut, est beaucoup plus petite que la susceptibilité réversible à 1,2°. Elle est d'ailleurs égale à celle que l'on observe avant le saut d'aimantation. Ce qui prouve que l'échantillon se refroidit à la température du sel paramagnétique dans un temps inférieur au temps de mesure. Il n'y a donc pas accumulation de chaleur dans des temps longs par suite d'un mauvais contact thermique avec le sel paramagnétique. D'ailleurs, la reproductibilité des phénomènes suffit à éliminer cette hypothèse.

De plus, une étude effectuée avec deux échantillons du même alliage, l'un de masse 1, l'autre de masse 10, en utilisant la même surface de contact thermique avec le sel a donné les mêmes résultats ; cela signifie que les phénomènes sont indépendants de la quantité de chaleur à transmettre à la source froide. Il est donc raisonnable d'admettre que le saut d'aimantation s'effectue de manière adiabatique.

Il est important de rappeler ici qu'une mesure d'aimantation s'effectue par déplacement sans choc de l'échantillon dans un champ constant ; s'il en était autrement, certaines de nos mesures n'auraient aucun sens.

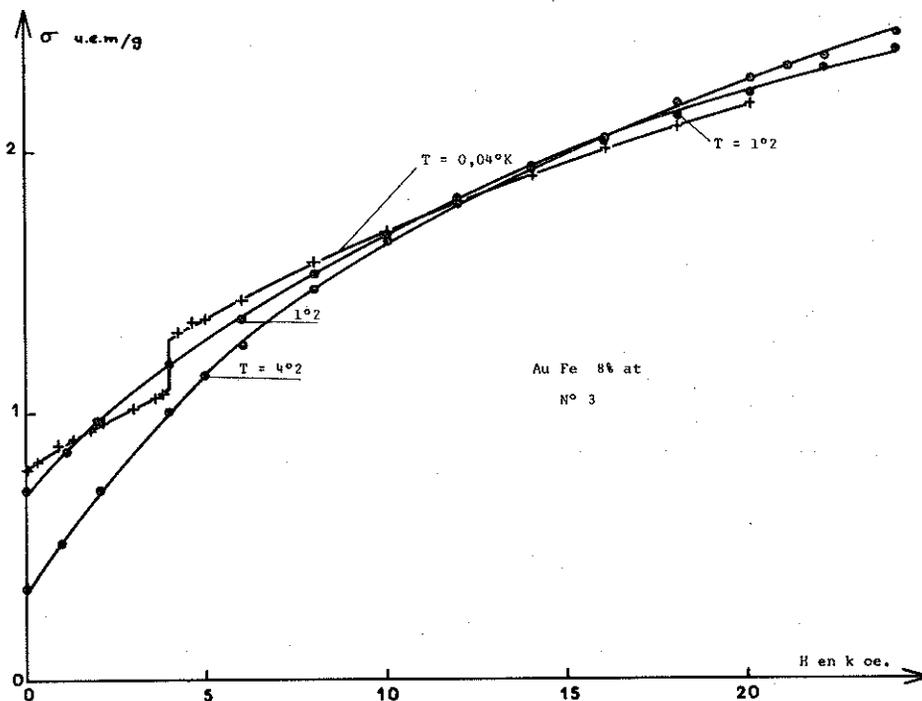


Figure V,12 - Susceptibilité réversible avant saut et après saut - $Au_{92}Fe_8$.

18. INTERPRETATION ET DISCUSSION

18.1. LE CARACTERE THERMIQUE DU PHENOMENE

Les alliages $Cu_{56}Ni_{44}$, $Cu_{60}Ni_{40}$, $Au_{98}Co_2$, $Au_{97}Co_3$, $Au_{96}Co_4$, $Cu_{99}Co_1$, $Cu_{98}Co_2$ ne présentent pas de phénomènes de sauts d'aimantation en dessous de $1^\circ K$. Par contre, les alliages $Au_{94}Co_6$, $Cr_{85}Fe_{15}$, $Cu_{97,1}Co_{12,9}$, $Au_{92}Fe_8$ qui ont une énergie d'anisotropie beaucoup plus grande présentent de tels phénomènes. Un calcul simple à partir de la chaleur spécifique de l'échantillon d' $Au_{92}Fe_8$ et de la quantité $h\Delta\sigma$ permet de déterminer pour un saut particulier une température atteinte égale à $2^\circ K$. Quant à l'aimantation après saut, elle correspond à une température du même ordre de grandeur. Le processus de retournement des moments en cascade a donc un caractère thermique. Une variation Δh du champ magnétique a pour effet de désaimanter une fraction $\frac{\Delta N}{N}$ des N grains de l'alliage. Les grains retournés sont uniformément répartis dans tout le volume. La chaleur mise en oeuvre chauffe l'échantillon de ΔT en un temps très court en raison de la distribution des sources de chaleur dans tout l'alliage. L'augmentation de température produit alors une diminution du temps de relaxation des autres grains ; certains d'entre eux vont pouvoir s'aligner dans le champ h ; de nouveaux échauffements se produisent. Pour

que les retournements successifs continuent, il est nécessaire que l'énergie mise en oeuvre par désaimantation soit suffisante pour échauffer l'échantillon. Il faut aussi que les temps de relaxation puissent être très courts afin que la chaleur accumulée n'ait pas le temps d'être évacuée. Ce qui est tout à fait possible car ces temps peuvent être de l'ordre de e^{-22} s.

18.2. VARIATION D'AIMANTATION IRREVERSIBLE DANS UN CHAMP INVERSE LORSQUE LA TEMPERATURE VARIE DE 0°K à T°K

Considérons un ensemble de grains de moment M et de champ d'anisotropie H . Chaque grain est représenté dans le plan (M, H) par ses coordonnées M et H . La densité des grains est supposée constante à l'intérieur du rectangle déterminé par $M = M_2$, $H_a = H_m$ et les axes de coordonnées. Saturons l'aimantation rémanente au zéro absolu et examinons ce qui se passe lorsque la température passe dans un champ inverse h constant, de 0°K à T°K.

L'aimantation du système dans le champ h à 0°K peut s'écrire

$$M = \alpha I_s - \frac{2h}{H_m} \alpha I_s - \chi \cdot h \quad (\text{ch. II})$$

Seuls les grains dont le champ d'anisotropie est compris entre h et H_m ne sont pas orientés dans le sens de h . Lorsque l'échauffement se produit de 0 à T°K, la frontière qui sépare dans le plan (M, H) les grains alignés dans le sens de h de ceux qui sont orientés en sens contraire est représentée par la courbe d'équation (II.1).

$$M (H - h)^2 = (Q + \text{Log } \tau) H 2kT$$

Nous n'avons pas vérifié si cette formule s'applique aux alliages. Figure V,8 on remarque que lorsque h n'est pas trop grand, la variation d'aimantation entre 0 et 1,2°K est pratiquement indépendante du champ et égale à $\Delta M = \frac{N\alpha}{H_m} (Q + \log \tau) 2kT$.

Nous avons vu au chapitre III que Q est de l'ordre de 22. Se fixer la valeur de $(Q + \log \tau)$ revient à se fixer la durée du phénomène. La valeur 20 est excellente car elle suppose que l'échantillon reste à la température T sans être refroidi par le sel paramagnétique pendant un temps de l'ordre de 0,1 s.

18.3. CHALEUR MISE EN OEUVRE AU COURS D'UN SAUT ET TEMPERATURE D'ARRET DES SAUTS

La chaleur mise en oeuvre par le retournement de ces grains dans un champ h est $|h\Delta M|$. Ce dégagement de chaleur sert à chauffer l'alliage jusqu'à la température T . On obtient cette température T d'arrêt des sauts en déterminant la solution en T de l'équation $h\Delta M = \int_0^T C_p dT$.

La température atteinte est d'autant plus élevée que le champ h est plus grand. Au-delà de cette température, le saut ne peut pas se prolonger car l'énergie magnétique mise en oeuvre ne provoque pas des échauffements assez grands.

18.4. CONDITION D'EXISTENCE DES SAUTS A UNE TEMPERATURE DONNEE

Comme ce sont les fluctuations thermiques qui provoquent le retournement des moments au cours d'un saut, il est nécessaire que l'échauffement engendré par la variation Δh du champ magnétique soit assez grand pour permettre à d'autres moments non retournés de franchir leur propre barrière de potentiel.

Une variation ΔT de la température T engendre une variation ΔE de l'énergie magnétique. Si $\frac{\Delta E}{\Delta T} > C_p$, de nouveaux retournements peuvent se produire. Dans le cas contraire, le phénomène est impossible. Aux très basses températures, les sauts commenceront à se produire à une température T dans un champ h au moins égal

$$h = \frac{C_p(T)H_m}{N \alpha 40 k}$$

Il existe donc un champ seuil à une température donnée. Au-dessous de cette valeur de h , aucun saut ne peut se produire. Au-dessus de cette valeur, les sauts se produisent. Dans un champ h tel que $M_2 (H_m - h)^2 = 40 kT H_m$, les retournements ne peuvent plus se produire car tous les grains sont alignés dans le sens de h . Les sauts d'aimantation se produisent donc à une température T sous la condition suivante

$$H_m - \sqrt{\frac{40kT H_m}{M_2}} > h > \frac{C_p(T, h) H_m}{N \alpha 40 k}$$

Comme C_p augmente rapidement avec la température, les sauts se produisent dans des champs d'autant plus grands que la température est plus élevée.

18.5. INFLUENCE DU TEMPS SUR LES SAUTS D'AIMANTATION A UNE TEMPERATURE T

A une température T , la frontière limitant dans le plan (M, H) le domaine des grains alignés dans le sens de h a pour équation $M(H - h)^2 = (22 + \log t_0) 2kT$. On peut attendre le temps t' avant de faire varier le champ h de Δh . La frontière se déplace alors et a pour nouvelle équation $M_0(H - h)^2 = (22 + \log t') 2kT H$.

Puis lorsqu'on augmente le champ h de Δh

$$M (H - h - \Delta h)^2 = (22 + \log t_0) 2kT H$$

il n'est pas évident que cette relation représente exactement l'équation de la frontière entre les deux domaines surtout si Δh est petit. Les grains qui ont été retournés dans le temps compris entre t_0 et t' auraient pu l'être grâce au champ $h + \Delta h$. Ce champ ne peut donc retourner que les grains situés dans le plan (M, H) entre les courbes déterminées par les deux équations précédentes. L'aire comprise entre les deux courbes peut être très petite. L'échauffement ainsi produit par Δh peut être très petit. Les sauts d'aimantation à la température T ne peuvent donc exister que si les variations de champ sont assez rapides pour que les grains ne soient pas soumis à l'effet du temps. Aux très basses températures, l'effet du temps est négligeable ; les sauts d'aimantation sont observables. Par contre à 1,2°, on observe déjà des phénomènes de trainage magnétique. Des variations lentes et faibles du champ ne peuvent donc pas produire de saut, alors que des variations ΔH importantes ou rapides en produisent.

18.6. CAS DES SAUTS SUCCESSIFS DANS LES CHAMPS CROISSANTS

Supposons qu'un saut d'aimantation se soit déjà produit dans un champ h et ait permis à l'échantillon d'atteindre la température T . Tous les grains représentés dans le plan (M, H) du côté de l'origine par rapport à la courbe d'équation $M(H - h)^2 = 40 kTH$ ont été orientés dans le sens de h . Pour aligner d'autres grains dans le sens de h au voisinage du zéro absolu il est donc nécessaire d'appliquer un champ h' plus grand que

$$h + \frac{40kT + [40kT(40kT + 4hM_2)]^{1/2}}{2M_2}$$

Tant que le champ est compris entre h et h' l'aimantation irréversible reste constante. Dès que h est supérieur à h' de nouveaux retournements se produisent. Les premiers retournements ne donneront pas lieu à un saut car la condition d'existence du phénomène n'est pas encore remplie ; on explique ainsi que l'aimantation irréversible varie un peu avant que le champ dans lequel se produit le saut, soit atteint.

18.7. CAS DES SAUTS DANS LES CHAMPS DECROISSANTS : COUPLAGE ENTRE LES GRAINS

Les sauts dans les champs décroissants sont incompréhensibles dans un modèle de grains indépendants. Lorsque tous les moments sont alignés dans le sens de h , on ne peut pas concevoir qu'ils puissent se retourner en sens inverse car l'agitation thermique est trop faible pour permettre aux moments de franchir les barrières de potentiel. Ces retournements ne sont donc possibles que s'il existe un couplage entre les grains.

Nous distinguons deux types d'alliages : d'abord ceux pour lesquels le champ de couplage est très faible de sorte que les sauts dans les champs décroissants ne se produisent que dans des champs proches de zéro : pour ce type d'alliage, il s'agit plutôt d'une instabilité de l'aimantation irréversible, car si l'on prend soin de décroître le champ très lentement, on peut obtenir l'aimantation rémanente maximale. Les alliages $Cr_{85}Fe_{15}$, $Cu_{97,1}Co_{2,9}$, $Au_{94}Co_6$ possèdent cette propriété.

Nous distinguons ensuite les divers alliages $Au_{92}Fe_8$ que nous avons étudiés après différents traitements thermiques. L'aimantation rémanente, maximale est impossible à obtenir ; pendant la décroissance du champ les sauts d'aimantation se produisent même dans 4000 Oe. Comme pour les champs croissants, il existe une courbe de départ des sauts.

Pour le premier type d'alliage, l'interaction dipolaire expliquerait très bien cette instabilité de l'aimantation irréversible.

Pour le deuxième type d'alliage, nous avons vu que des couplages avec la solution solide antiferromagnétique existent. Des retournements irréversibles peuvent donc se produire dans les champs décroissants (voir chapitre III).

18.8. VALIDITE DU MODELE

Nous avons supposé que $Q + \log \tau$ est égal à 20. Ce choix de τ est arbitraire. Il n'est pas évident qu'à son début le phénomène soit aussi lent ; les échauffements localisés liés aux retournements rapides des domaines jouent certainement un très grand rôle.

Les calculs supposent aussi la connaissance de la chaleur spécifique. Il n'est pas possible d'extrapoler, en dessous de 1°K, celle obtenue entre 1°K et 4°K en raison de l'existence probable, sauf pour l'alliage Au-Fe, d'un couplage hyperfin. On connaît la chaleur spécifique de Au-Fe. Mais dans ce cas, les phénomènes de sauts ne se traitent pas dans un modèle de domaines indépendants.

Néanmoins, on peut dire que le modèle permet de décrire d'une manière qualitative remarquable l'ensemble des propriétés observées. Des calculs quantitatifs pourront être effectués lorsqu'on connaîtra les chaleurs spécifiques des alliages en dessous de 1°K. Déjà nous avons observé dans les alliages Cu-Co de fortes variations avec la température du champ dans lequel se produit le premier saut (figure V,5). Ceci laisse présager de fortes variations de la chaleur spécifique.

BIBLIOGRAPHIE

- (V.1) R. TOURNIER, L. WEIL - Soc. de Phys. du S.E. Juin 1964.
- (V.2) B. DREYFUS, Y. ISHIKAWA, R. TOURNIER, L. WEIL - IXth Int. Conf. on Low Temp. Phys. Columbus 1964.
- (V.3) R. TOURNIER, Y. ISHIKAWA - C.R. 259, 1964, p. 3967.

CHAPITRE VI

L'APPAREIL DE MESURE DE L'AIMANTATION AU DESSOUS DE 1°K

Diverses techniques sont utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques des corps en dessous de 1°K. Ce sont principalement des mesures de susceptibilité (VI.1), des méthodes balistiques (VI.2) par variation de champ, des mesures d'aimantation adiabatique grâce à un fluxmètre enregistreur, (VI.3,4). La méthode d'extraction est utilisée dans un appareil à hélium III (I.17). Nous l'avons employée en la combinant avec une technique de désaimantation adiabatique.

19. LA METHODE D' EXTRACTION

Cette méthode proposée par P. Weiss en 1905 (VI.5) a été utilisée avec quelques petites modifications par de nombreux auteurs. Elle est d'ailleurs employée depuis longtemps au laboratoire (VI.2,6,7) ; elle consiste en une extraction rapide de l'échantillon de l'intérieur d'un système de bobines reliées à un galvanomètre balistique dont la déviation est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Ici on déplace l'échantillon dans un champ uniforme de l'intérieur d'une demi-bobine à l'intérieur d'une deuxième enroulée en sens inverse. En dessous de 1°K cette technique est en principe difficile à appliquer lorsque le refroidissement est obtenu par désaimantation adiabatique. La quantité de chaleur apportée au cours du déplacement peut être importante et le sel paramagnétique peut s'échauffer. Afin de limiter cet échauffement, le système sel-échantillon doit être isolé ; il doit être fixé de manière rigide au support mobile ; cette suspension est réalisée par des tubes de nylon.

20. LES DIVERS ELEMENTS CONSTITUANT L' EXPERIENCE

20.1. LA BOBINE SANS FER ET LE CHAMP MAGNETIQUE

Le sel et l'échantillon doivent se trouver loin l'un de l'autre afin que l'on puisse étudier l'aimantation sans modifier la température du sel par l'action du champ de fuites de la bobine sans fer. On a donc construit une bobine sans fer, mobile verticalement sur une distance de 50 cm. Elle sert à aimanter le sel puis, après déplacement, l'échantillon. Elle fournit un

champ de 25 koe (VI.8) grâce à une puissance de 180 kw. A 2 cm du centre, le champ a varié de 2,5 %. Elle est refroidie par de l'eau sous pression ; le passage de l'eau engendre des vibrations et par conséquent des fluctuations du champ magnétique. Nous examinerons ce problème par la suite.

20.2. LE VASE ISOLANT A HELIUM LIQUIDE (figure VI,1)

Le vase isolant à hélium liquide (G) contient l'inductance mutuelle (E) avec son primaire et son secondaire, la bobine de mesure de l'aimantation (K) appelée "bobine induite" d'où l'on extrait l'enceinte étanche (I) contenant l'échantillon (L) et le sel paramagnétique (F).

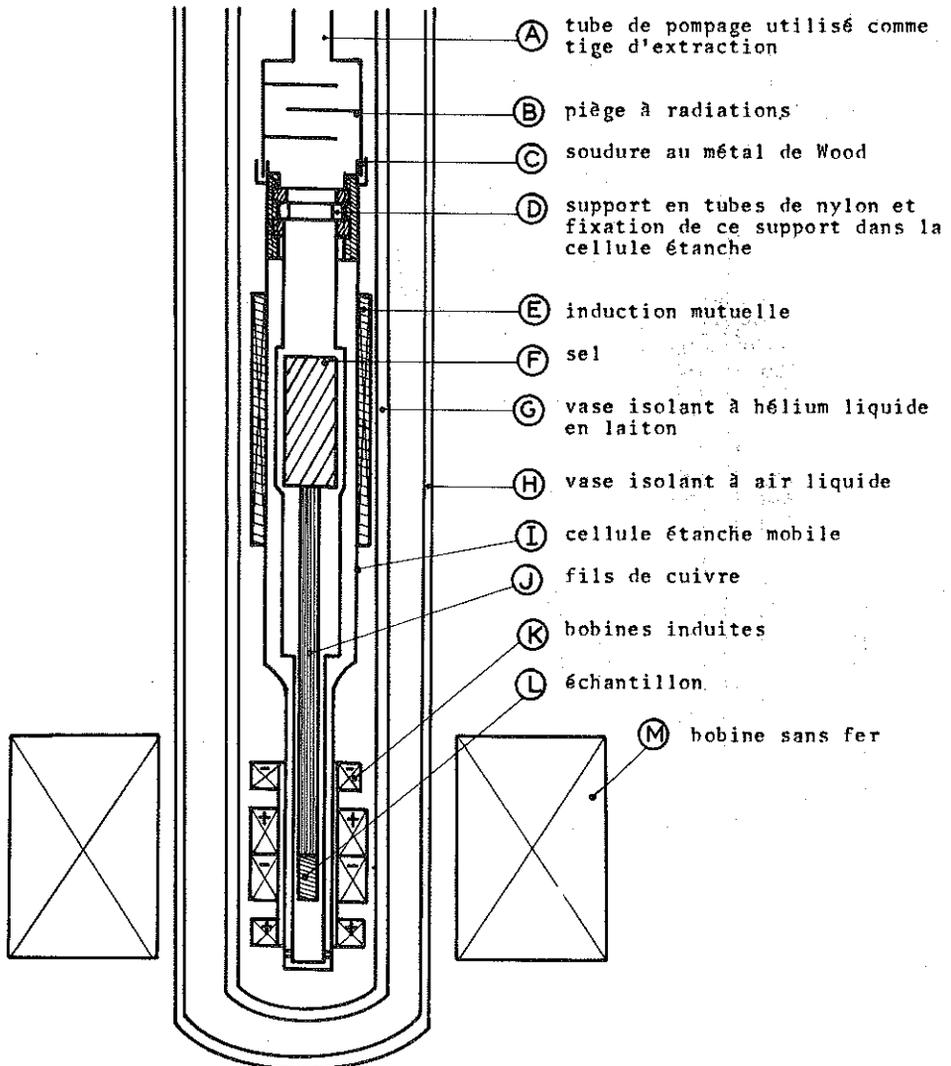


Figure VI,1 - Partie inférieure du vase isolant.

20.3. L'ENCEINTE ETANCHE ET LE SYSTEME D'EXTRACTION (figure VI 1 A et I)

Nous avons vu qu'il faut fixer l'ensemble sel-échantillon par du tube de nylon dans la cellule étanche. On effectue alors l'extraction de l'ensemble du calorimètre. Ce déplacement est transmis depuis l'extérieur du vase isolant par le tube (A) de 10 mm de diamètre permettant de faire le vide. Il coulisse au sommet du vase à l'intérieur d'un système à joints toriques (N) assurant l'étanchéité (figure VI.2).

Le calorimètre (I) est long. Sa longueur correspond à la distance sel-échantillon soit 40 cm auxquels il faut ajouter 30 cm car il est nécessaire de prévoir aux deux extrémités un tube de nylon permettant l'isolement thermique.

Cette cellule étanche est constituée par du tube de laiton généralement peu magnétique. Afin d'éliminer toute influence possible du laiton sur les mesures d'aimantation, on extrait un tube très long.

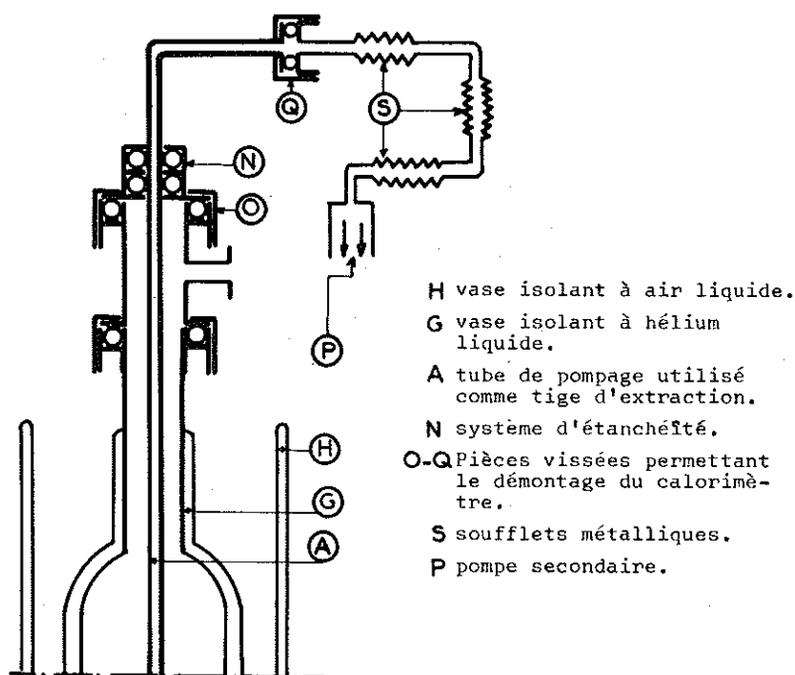


Figure VI,2 - Partie supérieure du vase isolant.

20.4. LE SUPPORT EN NYLON (figure VI,1,D)

L'ensemble en nylon contient le sel (F) et l'échantillon (L). Sa section au sommet est de l'ordre de 30 mm². La figure VI,1,D représente les différentes pièces de nylon assemblées dans le calorimètre.

20.5. LE CONTACT THERMIQUE (figure VI, 3)

Le sel est relié à l'échantillon par des fils de cuivre (J) qui assurent son refroidissement pendant et après la désaimantation adiabatique. Le contact thermique sel-fils de cuivre est obtenu en faisant cristalliser le sel paramagnétique autour des fils de cuivre régulièrement répartis. Cette méthode est particulièrement simple dans le cas de l'alun de fer ammonium et de l'alun de fer méthylamine.

Le contact fils de cuivre-échantillon est assuré par pression. On peut choisir différents procédés selon le volume et la forme des échantillons mais on utilise toujours la contraction du nylon aux basses températures comme moyen de serrage (VI.9) (figure VI, 3).

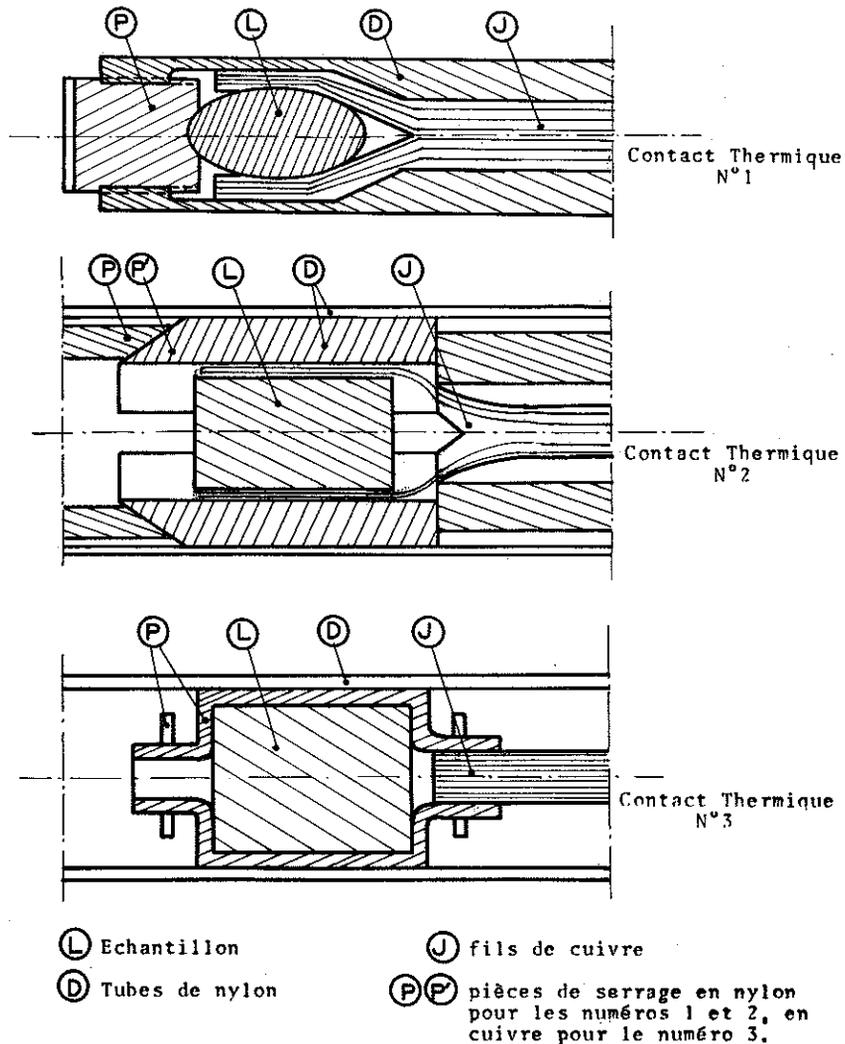


Figure VI,3 - Contacts thermiques entre les fils de cuivre et l'échantillon.

20.6. LE PIEGE A RADIATIONS (figure VI, 1, B)

Afin de limiter l'arrivée de chaleur par rayonnement, il est nécessaire d'interposer dans le tube de pompage (A) ce que l'on appelle généralement un piège à radiations (B). Il est constitué ici par des plaques soudées à l'intérieur du tube et disposées en quinconce.

20.7. LES SOUFFLETS METALLIQUES (figure VII, 2, S)

A l'extérieur du vase, on a prévu un système de soufflets métalliques (S) permettant le déplacement du tube de pompage (A).

21. LES CIRCUITS DE MESURES ELECTRIQUES

Deux mesures principales sont à effectuer : la mesure de la température, et la mesure de l'aimantation.

21.1. MESURES DES TEMPERATURES INFERIEURES A 1°K : L'INDUCTANCE MUTUELLE (VI.10)

Le sel paramagnétique et l'échantillon étant à la même température on détermine la température du sel afin de connaître celle de l'échantillon. La méthode couramment employée consiste en la mesure de la variation d'inductance mutuelle entre deux bobines concentriques contenant le sel. Cette variation est due à l'évolution de la susceptibilité du sel avec la température. Cette inductance mutuelle est constituée par un bobinage primaire régulier et un secondaire divisé en différentes parties. Le secondaire possède autant de spires bobinées dans chaque sens. Ainsi l'ensemble est-il peu sensible aux champs magnétiques extérieurs aux couplages parasites et la mutuelle à vide faible.

Soient h_p et h_s les champs créés dans le primaire et le secondaire par des courants unité. Les bobines ont été calculées de façon que h_p et h_s soient peu variables sur toute la longueur du sel. On peut alors considérer que la variation d'inductance mutuelle due au sel est

$$M = \chi_{eff} h_p h_s \text{ où } \chi_{eff} = \frac{\chi}{1 + \epsilon \chi}$$

ϵ est le coefficient de champ démagnétisant. Le produit $h_p h_s$ est déterminé par la valeur maximale de l'inductance mutuelle étalonnée dont on dispose, par le volume et la susceptibilité maximale du sel. Dans notre cas $h_p h_s$ est de l'ordre de $10^4 \left(\frac{\text{Oe}}{\text{A}}\right)^2$. Ce produit est sensiblement constant sur 13 cm environ. On peut alors utiliser un sel de 9 cm en longueur car l'échantillon, a par rapport au sel, une position qui peut varier de 2 cm selon la nature du contact thermique utilisé. Comme l'échantillon doit toujours occuper la même position dans la "bobine induite", le sel peut se déplacer de 2 cm d'une expérience à l'autre.

21.2. LE PONT ALTERNATIF (VI.10)

Nous effectuons des mesures d'inductance mutuelle en courant alternatif avec un pont de type Hartshorn. Nous donnons simplement le principe de cette méthode déjà utilisée par de nombreux auteurs. On compare une mutuelle variable étalonnée à la mutuelle à mesurer placée en opposition. Les primaires des deux mutuelles sont alimentés par un générateur BF donnant un courant de quelques milliampères. Les deux secondaires sont mis en série de manière à opposer les deux inductances mutuelles. Le signal est alors recueilli par un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence du générateur. Un volt-mètre électronique détecte le signal et nous permet de régler l'inductance mutuelle à l'équilibre à 0,2μH près pour une fréquence de l'ordre de 40 hz.

Ce pont permet en outre d'évaluer l'inductance mutuelle imaginaire. Un déphasage du signal secondaire est en effet créé par les courants de Foucault dans le laiton et les phénomènes d'hystérésis dans le sel paramagnétique.

21.3. LE CALCUL DE LA TEMPERATURE A PARTIR DE L'INDUCTANCE MUTUELLE (VI.1)

Les températures sont déduites de la susceptibilité du sel paramagnétique. Le pont de Hartshorn permet de mesurer la quantité $m-m_0$, proportionnelle à la susceptibilité χ (m_0 étant l'inductance mutuelle à vide). A hautes températures et en première approximation le sel paramagnétique suit une loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$. En réalité le "champ local", champ effectif appliqué à l'ion considéré, diffère du champ extérieur appliqué au sel. Le calcul (VI.1) de ce champ local permet de déterminer la susceptibilité dans le champ extérieur :

$$\chi_{ext} = \frac{C}{T - \Delta} \quad \text{avec } \Delta = \left[\frac{4\pi}{3} - \epsilon \right] \frac{C}{V}$$

où $\frac{C}{V}$ est la constante de Curie par unité de volume et ϵ le coefficient de

champ démagnétisant. Pour une sphère $\epsilon = \frac{4\pi}{3}$ et $\chi_{ext} = \frac{C}{T}$. Δ dépend donc de la forme extérieure du sel par l'intermédiaire de ϵ .

On a l'habitude d'effectuer tous les étalonnages à partir de la relation $\chi = \frac{C}{T - \Delta}$.

Si aux hautes températures la loi de Curie est exacte, il n'en est plus de même aux basses températures. Des études sur les sphères où $\Delta = 0$ ont été effectuées. La différence $T^{(*)} - T$ peut atteindre des valeurs importantes ; par exemple $T^{(*)} - T = 0,056^\circ\text{K}$ à $T = 0,1^\circ\text{K}$ pour l'alun de fer ammonium. $T^{(*)}$ représente la température magnétique d'une sphère de sel.

21.4. LA MESURE DE L'AIMANTATION ET LA "BOBINE INDUITE"

La méthode de mesure de l'aimantation ne peut pas différer sensiblement des techniques habituelles employées pour les mesures par extraction dans les bobines sans fer à toutes les températures. Nous examinons donc dans le cas des très basses températures, les modifications à apporter aux techniques générales.

Les vibrations de la bobine sans fer engendrent des variations de flux. On est obligé de placer la bobine induite et la bobine de compensation dans des zones où les gradients de champ sont faibles. Pour cela on utilise des bobinages courts et de petit diamètre placés au maximum du champ magnétique dans le vase isolant à hélium liquide.

Les conditions précédentes nous conduisent à envisager un système de bobines induites calculées de telle sorte que la distance d'extraction ne dépasse pas 4 cm. La compensation est réglée en grande partie à la construction puisqu'il y a approximativement autant de spires dans un sens que dans l'autre et que le centre de symétrie de la bobine induite est placé au maximum du champ magnétique.

Mais une telle bobine a tout de même ses extrémités dans une zone où le gradient de champ est assez élevé. Une variation Δx de position de la bobine sans fer entraîne une variation ΔH du champ magnétique. Pour deux spires disposées symétriquement par rapport au maximum du champ, les variations de champ à l'intérieur de chaque spire sont de signes opposés. Comme ces spires sont bobinées en sens inverse la variation de flux total est $2S \Delta H$ en valeur absolue. La variation totale de flux pour un déplacement Δx vaut alors sensiblement $2nS (H_e - H_c) \Delta x$ (H_e le champ aux extrémités et H_c le champ au centre de la bobine induite). Il convient donc de compenser les variations de flux. Elles peuvent être annulées par l'adjonction de deux bobines additionnelles disposées aux extrémités de la première dans une zone où $\frac{dH}{dx}$ est maximal, de sorte que leur nombre de spires soit minimal. Elles sont enroulées dans le sens inverse de celles qui leur sont les plus proches. Sur la figure VI,1,K, les signes + et - indiquent des sens d'enroulements différents.

On évalue l'aimantation grâce à la lecture de la déviation du galvanomètre balistique. Une inductance mutuelle en série permet de mesurer la sensibilité en flux du circuit de mesure pour chaque expérience. L'étalonnage s'effectue à partir de la mesure de l'aimantation à saturation d'un échantillon de fer pur.

22. REALISATION D'UNE EXPERIENCE

22.1. MISE EN PLACE DE L'ECHANTILLON DANS LA CELLULE ETANCHE

Nous nous sommes efforcé de mettre au point un appareil permettant un changement rapide d'échantillon.

L'ensemble en nylon contient le sel paramagnétique, les fils de cuivre et l'échantillon. Il est constitué par des pièces de nylon se vissant les unes

à l'intérieur des autres. Cet ensemble rigide est déposé dans la partie basse de la cellule étanche. Il est centré en bas et fixé en hauteur à son sommet en (D) (figure VI, 1).

Le calorimètre ainsi obtenu est relié au tube de pompage par une soudure (C) au métal de Wood.

22.2. LA MISE EN PLACE DE LA CELLULE ETANCHE DANS LE VASE ISOLANT

L'ensemble calorimètre tube de pompage est introduit dans le vase isolant. Une pièce (O) couissant sur le tube de pompage vient s'appliquer sur le chapeau du vase (figure VI, 2). Un système de joints toriques assure l'étanchéité.

La mise en place de l'échantillon ne nécessite donc pas le démontage du vase isolant, qui reste immobile sur son support à l'intérieur de la bobine sans fer.

Nous avons ainsi adopté une méthode de mise en place semblable à celle qui est utilisée dans les expériences habituelles de mesures magnétiques par extraction à la température des fluides.

22.3. PRECAUTIONS A PRENDRE

Aux précautions habituelles que l'on prend dans une expérience à très basses températures, il faut ajouter ici, le centrage de l'échantillon dans la bobine induite à 4°2. Un système vis-écrou permet de déplacer la cellule étanche. On note la déviation du galvanomètre pour différentes positions de l'échantillon dans un champ constant. Lorsque cette déviation est maximale, l'échantillon est centré dans la bobine induite.

22.4. ETALONNAGE ET DESAIMANTATION ADIABATIQUE

Entre 1,2 et 4,2°K, on étudie l'inductance mutuelle m en fonction de $\frac{1}{T - \Delta}$. On effectue la désaimantation adiabatique à partir de 1,2°K. La température absolue est obtenue à partir de $T^{(*)}$ que l'on calcule grâce à la loi de Curie et aux valeurs de $T^{(*)} - T$ (VI.1).

22.5. MESURE DE L'AIMANTATION ISOTHERME AUX TEMPERATURES INFÉRIEURES A 1°K

Il faut déterminer maintenant dans quelles conditions, on peut considérer, qu'une courbe d'aimantation est tracée à température constante. Pour cela, il faut évaluer successivement l'échauffement du sel dans le champ de fuite de la bobine sans fer et l'augmentation de température causée par l'arrivée continue de chaleur pendant la durée d'une mesure ou par un déplacement de la cellule étanche.

23. LES RESULTATS OBTENUS ET LES AMELIORATIONS A APPORTER

23.1. LE RECHAUFFEMENT CONTINU DE LA SOURCE FROIDE

Le rapport $\frac{dT}{dt}$ représente l'élévation de température du sel par seconde. Nous donnons quelques valeurs de ce rapport à différentes températures.

T en °K	0,059	0,069	0,11	0,33	0,49	0,77
$\frac{dT}{dt} 10^6$ en $\frac{°K}{s}$	17	8,9	2,1	10	15,3	29,5

$\frac{dT}{dt}$ dépend de la chaleur spécifique du sel paramagnétique. Aux températures proches de 1°K, l'échauffement est beaucoup plus rapide car la chaleur spécifique est très petite. Ce rapport dépend encore de la chaleur apportée par conduction thermique, induction et hystérésis.

23.2. EVALUATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR ARRIVANT PAR SECONDE A LA SOURCE FROIDE

Soit h_0 le coefficient global d'échanges thermiques entre le sel paramagnétique et le bain d'hélium liquide, à la température T_i . L'énergie qui arrive par seconde est égale à $W = h_0(T - T_i)$ en supposant que W est apportée essentiellement par conduction thermique. On peut écrire que $h_0 = c_p \frac{dT}{dt} \frac{1}{T - T_i}$ calculer h_0 à partir des valeurs de $\frac{dT}{dt}$ et de la chaleur spécifique C_p de l'alun de fer ammonium (VI.1) ; h_0 est de l'ordre de 5 à 20 ergs/s°K.

23.3. LA CHALEUR APPOREE PAR CONDUCTION THERMIQUE LE LONG DES SUPPORTS

On évalue le flux continu de chaleur arrivant par les supports à partir de la conductivité thermique K du nylon et on compare les résultats du calcul aux résultats expérimentaux. On n'obtient qu'un ordre de grandeur car il n'y a pas de contact thermique parfait entre l'ensemble en nylon et le fond du calorimètre. Des mesures de conductivité thermique ont été faites sur le nylon (IV.12). Entre 0,8°K. et 0,2°K., K suit la loi

$$K = qT^n \text{ avec } q = 260 \frac{\text{ergs}}{\text{sec-cm}(\text{°K})^{n+1}} \text{ et } n = 1,75.$$

En supposant que cette loi est encore valable à 1,2°, on peut calculer la chaleur transmise par une tige de nylon. Lorsque la source froide est à température très basse, la chaleur transmise ne dépend que de la température du bain d'hélium liquide. Une tige de 0,3 cm² de section et de 15 cm de longueur transmet au maximum 3 erg/S. Ce qui explique qu'on ait observé une arrivée de l'ordre de 6 erg/S.

23.4. LA CHALEUR APPORTEE PAR HYSTERESIS ET PAR COURANTS DE FOUCAULT

L'inductance mutuelle imaginaire m' se mesure avec le pont de Harts-horn. On peut calculer les pertes par hystérésis et courants de Foucault. La formule $W = i_p^2 \frac{h_p}{h_s} \omega m'$ permet de les chiffrer (pour h_p et h_s , voir 21.1, ω pulsation, i_p courant dans le primaire). Nous trouvons à basses températures une partie imaginaire de l'ordre de 3000 μH . Avec un courant de 2 mA l'énergie dissipée serait de l'ordre de plusieurs dizaines d'ergs. Cette quantité est beaucoup trop grande. Les courants de Foucault dans les parois métalliques des vases isolants perturbent les mesures. Ces pertes n'ont certainement pas lieu dans le sel. D'ailleurs des expériences effectuées, dans des vases en verre avec de l'alun de fer ammonium à une fréquence de 225 cycles/s montrent que l'inductance mutuelle imaginaire est égale à 4 % de l'inductance mutuelle réelle à $T = 0,04^\circ\text{K}$. Les pertes par hystérésis sont donc négligeables (VI.1).

23.5. LA CHALEUR APPORTEE PAR EXTRACTION DE LA CELLULE ETANCHE

Pour étudier une courbe d'aimantation, il est nécessaire d'effectuer plusieurs extractions. Pour faire douze mesures, dix minutes sont nécessaires. L'échauffement observé est $0,008^\circ\text{K}$ à $T = 0,11^\circ\text{K}$. En admettant que le réchauffement continu est de 20 ergs/s l'énergie apportée par extraction est de l'ordre de 400 ergs - pour des extractions effectuées avec chocs sur les butées limitant le déplacement. Un certain nombre de mesures ont été faites dans ces conditions. Depuis nous avons amélioré le mécanisme commandant le déplacement (VI.13). On peut considérer que l'extraction a lieu désormais sans choc.

23.6. L'EFFET DU CHAMP DE FUITES DE LA BOBINE SANS FER SUR LA TEMPERATURE DU SEL PARAMAGNETIQUE

Le champ maximal sur le sel paramagnétique est 300 oe lorsque le champ sur l'échantillon est 20 000 oe. L'échauffement relatif $\Delta \frac{T}{T}$ varie assez peu avec la température ; dans les conditions précédentes, il est de l'ordre de 0,16 et il est 4 fois plus petit lorsque le champ sur le sel est divisé en 2.

Il est nécessaire, lorsque les propriétés d'un corps dans les champs élevés varient rapidement avec la température, de compenser le mieux possible le champ de fuites de la bobine sans fer.

23.7. L'EFFICACITE DU CONTACT THERMIQUE

Les différentes solutions apportées à ce problème ont déjà été décrites (figure VI.3). Elles ont toutes donné satisfaction. Il est possible de juger de la valeur d'un contact thermique en étudiant par exemple l'aimantation rémanente d'un échantillon en fonction de la température. Si le corps étudié ne

présente pas de phénomènes de sauts d'aimantation en dessous de 1°K, son aimantation rémanente σ_r croît régulièrement quand la température s'abaisse. Si, au contraire, des temps de mise en température intervenaient, on observerait un maximum de σ_r à basses températures. Ce phénomène ne s'est jamais produit pour les contacts que nous avons décrits. De plus des vérifications effectuées avec des résistances de carbone montrent qu'il n'y a pas de problème de constante de temps de refroidissement.

23.8. LA TEMPERATURE DEDUITE DES MESURES D'INDUCTANCE MUTUELLE PAR PONT ALTERNATIF

L'inductance mutuelle m se représente par une droite en fonction de $\frac{1}{T^*}$. L'équation de cette droite se détermine sans précaution particulière, avec une précision de 1 % sur chacun de ses coefficients. Il est plus important d'examiner quelles sont les erreurs causées par l'appareillage lui-même. Nous utilisons un système de vases isolants entièrement métalliques. Pour deux étalonnages l'un à 40 hz l'autre à 70 hz, nous avons déterminé respectivement les lois suivantes $T_{40}^* = \frac{384}{m - 3388}$ et $T_{70}^* = \frac{342}{m - 3236}$. Pour une même température observée, nous avons déduit les valeurs de T_{40}^* et T_{70}^* . Quand $T_{40}^* = 0,056^\circ\text{K}$, T_{70}^* est égal à $0,065^\circ\text{K}$. On constate que plus la fréquence employée est grande, plus la température déduite de la loi d'étalonnage est élevée. On comprend l'origine de cette différence lorsqu'on examine la variation de m' par rapport à m . Dans la zone d'étalonnage m' varie linéairement avec m tandis qu'aux très basses températures m' croît beaucoup plus rapidement que m . L'expérience montre aussi que m' est proportionnelle à la fréquence. On peut alors évaluer l'erreur sur l'inductance mutuelle réelle qui est grossièrement proportionnelle au carré de la fréquence. Il en est de même pour l'erreur sur la température. Avec une fréquence de 40 hz et à $T = 0,05^\circ\text{K}$ elle est d'environ $0,005^\circ\text{K}$. Comme nous l'avons vu, la température réelle est systématiquement inférieure à la température calculée.

24. POSSIBILITES D'AMELIORATION DE L' EXPERIENCE

On peut améliorer la précision sur la température en utilisant des ponts alternatifs travaillant à des fréquences de l'ordre de quelques herz.

Il serait nécessaire aussi que le champ sur le sel ne dépasse jamais une centaine d'oersteds. Des compensations peuvent être installées facilement.

Lorsque les bobines sans fer seront remplacées par des bobines supraconductrices, de tels problèmes ne se poseront plus. Une bobine supraconductrice a des dimensions plus petites. Le champ magnétique à 40 cm est négligeable.

De très petites aimantations pourraient être mesurées si les fluctuations du champ magnétique n'existaient pas. Avec des bobines supraconductrices alimentées par des accumulateurs il est possible d'obtenir des champs extrê-

BIBLIOGRAPHIE

- (VI.1) De KLERK - Handbuch der Physik 1956. Volume XV édité par S. Flügge.
- (VI.2) M. RENARD - Thèse Université de Grenoble 1961.
- (VI.3) A. OHTSUBO, E. KANDA - Cryogenics, 1962, p. 339.
- (VI.4) P.P. CIOFFI - Rev. Sci. Instrum. 21, 1950, p. 624.
- (VI.5) P. WEISS - J. de Phys. 4, 1905, p. 473.
- (VI.6) R. PAUTHENET - An. de Phys. 7, 1952, p. 410.
- (VI.7) G. RIMET - J. de Phys. et de Rad. 22, 1961, p. 121 A.
- (VI.8) R. TOURNIER - Thèse Université de Grenoble 1959.
- (VI.9) J. Le GUILLERM - Thèse Université de Grenoble 1962.
- (VI.10) B.B. GOODMAN - Thèse Université de Cambridge - 1952.
- (VI.11) A.H. COOKE, H. MEYER et W.P. WOLF - Proc. Roy. Soc. 237, 1956, p. 395.
- (VI.12) A.C. ANDERSON, W. REESE et J.C. WHEATLEY - The Rev. of Sc. Instr. 34, 1963, p. 1386.
- (VI.13) G. BON MARDION - Thèse Université de Grenoble, 1964.

CONCLUSION

Si certaines propriétés des alliages dilués comme la chaleur spécifique et la proportionnalité de la température de Néel avec la concentration sont assez bien expliquées par une interaction oscillante et un modèle statistique, par contre, les propriétés magnétiques telles que l'aimantation rémanente, le superparamagnétisme peuvent s'interpréter à partir des différentes théories de Néel des grains fins ; il n'y a pas de contradiction entre ces deux interprétations qui se complètent car ces deux groupes de propriétés ne sont pas sensibles aux mêmes paramètres.

De plus, nous avons montré que les fluctuations de concentration et les regroupements même limités à quelques atomes causés par la tendance à la ségrégation peuvent provoquer des changements spectaculaires dans les propriétés magnétiques en raison du caractère oscillant de l'interaction magnétique.

L'ordre à courte distance peut jouer un grand rôle et donner lieu à une sorte de superparamagnétisme au-dessus de la température du maximum de la susceptibilité initiale. Comme l'a montré L. Néel dans sa théorie des grains fins antiferromagnétiques ce superparamagnétisme se sépare difficilement du paramagnétisme ordinaire car il produit une loi de susceptibilité semblable. On le met en évidence par les phénomènes de saturation sur les courbes d'aimantation et par le fait qu'une grande partie de l'entropie de désordre s'acquiert à des températures bien supérieures à la température du maximum de la susceptibilité initiale.

En dehors de ces propriétés générales des alliages, nous avons mis en évidence le problème fondamental que pose l'origine du magnétisme des alliages du type Cu-Co. Il faut admettre que les atomes isolés de Cobalt ne portent pas de moment magnétique. Il semble aussi que les propriétés antiferromagnétiques à basses températures peuvent s'expliquer par l'interaction entre les amas d'au moins 3 atomes de Cobalt dont les directions de spins seraient découplées ; les amas seraient très nombreux dans des régions de ségrégation.

De plus, nous avons découvert un phénomène de sauts d'aimantation en dessous de 1°K. En utilisant la théorie des grains fins, on peut interpréter ces phénomènes.

L'intérêt des mesures effectuées au demeurant avec un appareil fort complexe dans l'échelle 0°,05 - 1°K, réside dans le fait que, pour l'étude des faibles interactions, c'est le rapport $\frac{\mu H}{kT}$ qui importe. Nous avons pu le multiplier par 20 par rapport aux expériences courantes. La mise en évidence de l'antiferromagnétisme dans les alliages Cr-Fe, Cu-Co, Au-Co, la découverte des sauts d'aimantation sont quelques-uns des résultats les plus saillants.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu,

Grenoble, le 11 Août 1965
Le Président de la Thèse
L. NEEL

Vu,

Grenoble, le 11 Août 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
L. WELL

Vu, et permis d'imprimer
Le Recteur de l'académie
de Grenoble
R. TREHIN

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

T Y P O - O F F S E T

G A P (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 296

1965