C.N.R.S. A.O. 9073

B.U.S. GRENOBLE
D 052 113654 8

CHOUTEAU Gérard

Propriétés du fer et du nickel dilués dans une matrice renforcée d'échange : le Palladium.

Thèse. Sc. Phys. - 1973

22.10.73

T. 74/93

205113
1973
213

BIBLIOTHEQUE
GRENOBLE - SCIENCES
UNIVERSITAIRE

205142
1973
213

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

BIBLIOTHEQUE
GRENOBLE - SCIENCES
UNIVERSITAIRE

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A - INTRODUCTION

B - PREMIERE PARTIE : LES ALLIAGES Pd-Fe

I - INTRODUCTION

II - METHODES EXPERIMENTALES

1. Préparation des échantillons
2. Mesure de la chaleur spécifique

2. 1. Thermomètrie
2. 2. Chaleur spécifique du Cuivre pur

3. Mesure de l'aimantation

3. 1. Méthode de mesure
3. 2. Etalonnage en champ
3. 3. Mise en température de l'échantillon

III - RESULTATS - DISCUSSION

1. La chaleur spécifique

1. 1. Précision et reproductibilité des mesures

a) Chaleur spécifique du Palladium pur
b) Origine de l'erreur sur le terme en T^3
c) Conclusion

1. 2. Résultats

1. 2. 1. La chaleur spécifique en dessus de T_M
1. 2. 2. La température d'ordre
1. 2. 3. Analogie avec d'autres systèmes
1. 2. 4. La chaleur spécifique au-dessus de T_M

1. 3 Interprétation de la chaleur spécifique à $T > T_M$

1. 3. 1. Le modèle
1. 3. 2. Choix d'une limite supérieure de l'interaction
1. 3. 3. Calcul de ΔCp, comparaison avec d'autres modèles
1. 3. 4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

a) Existence du terme en 1/T
b) Calcul du coefficient α de l'interaction

1. 4. Application du modèle

1. 4. 1. La chaleur spécifique au-dessous de T_M
1. 4. 2. L'entropie

a) Cas des alliages Pd Fe
b) cas des alliages de métaux nobles

2. L'aimantation et la susceptibilité

2. 1. L'aimantation à saturation
2. 2. La susceptibilité paramagnétique
2. 3. Les lois d'aimantation

2. 4. La susceptibilité initiale χ_i et la température de Curie

2. 4. 1. Méthode de détermination de χ_i

2. 4. 2. Analyse des résultats

a) La susceptibilité à $T > T_0$

b) La température de Curie

c) La susceptibilité à $T < T_0$ - Interprétation

2. 5. Application du modèle au calcul de la susceptibilité

2. 6. Distance maximale de la portée de l'interaction ferromagnétique

2. 7. La susceptibilité à $T = 0$, $c = 0$

IV - CONCLUSION

C - DEUXIEME PARTIE : LES ALLIAGES Pd-Ni

I - INTRODUCTION

II - DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Préparation des échantillons

2.2. Appareillages de mesures

III - RESULTATS

3.1. Effets à une impureté

3. 1. 1. Etudes des courbes d'aimantation

a) La susceptibilité paramagnétique

b) L'aimantation à saturation

3. 1. 2. La chaleur spécifique

3. 1. 3. Les mesures de susceptibilité au-dessus de 4K

a) Le palladium pur

b) Analyse de la susceptibilité des alliages entre 4 et 300K

3.2. Analyse des résultats dans le cadre de la théorie des fluctuations de spin

3. 2. 1. La théorie LSF

a) Susceptibilité et résistivité

b) La chaleur spécifique

c) Le couplage de HUND

d) Le système Pt-Ni

e) Variation du coefficient de renforcement d'échange local avec la température

3. 2. 2. Les théories non locales

3.3. Les effets d'interaction

3. 3. 1. Faits expérimentaux

3. 3. 2. Etude de l'aimantation en fonction de la concentration

A - Etude du terme proportionnel à la concentration

a) Le terme M_i (h). Variation du coefficient de renforcement d'échange local avec le champ

b) Conséquence de la variation α (h) sur les propriétés de transport

c) Le terme $\Delta\chi_i$ (T)

B - Le terme proportionnel au carré de la concentration

3. 3. 3. Le modèle

a) Application au calcul de la susceptibilité à T=0
b) Calcul de l'aimantation à saturation
c) Discussion

3.4. Mise en évidence des moments géants

3. 4. 1. Le série PdNi 1.5 % Fe x

3. 4. 2. Interprétation

3. 4. 3. Calcul du moment induit et de la susceptibilité

3. 4. 4. Les séries $PdNi_y$ Fe 0.012 % et $PdNi_y$ Fe 0.1 %

a) L'aimantation à saturation
b) Existence d'atomes de nickel magnétiques
c) La susceptibilité paramagnétique

3.5. Application du modèle aux alliages Pd-Ni

3. 5. 1. Mise en évidence des moments - Susceptibilité à basse température

3. 5. 2. Calcul de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité paramagnétique

a) L'aimantation à saturation

b) La susceptibilité paramagnétique

IV - CONCLUSION

A - INTRODUCTION

Nous présentons ici un travail qui a porté sur l'étude des propriétés du fer et du nickel dissous dans une matrice de palladium. On sait, en effet, depuis les expériences de CRANGLE [2, 3] que les systèmes Pd-Fe et Pd-Ni présentent un comportement tout à fait différent : dans l'un, le Pd-Fe, le ferromagnétisme persiste à des concentrations très faibles de l'ordre de 0.1 % at et s'accompagne de l'existence de moments géants ($10\mu_B$ par atome de fer); dans l'autre au contraire, le Pd-Ni, l'atome de nickel ne porte pas de moment en dessous d'une concentration "critique" de l'ordre de 2 % et varie continûment au dessus de cette concentration jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de $2.4\mu_B$, quatre fois plus grande que la valeur du moment du nickel massif. Cette différence de comportement entre le fer et le nickel existe aussi lorsqu'on les dissout dans une matrice de platine. Comme l'ont montré les expériences de diffraction neutronique, les moments géants du fer et du nickel lorsqu'il est magnétique ont leur origine dans l'existence d'une polarisation de la matrice à grande distance autour de l'impureté. On sait maintenant que cette polarisation tient au fait que le palladium et le platine sont des métaux à forte susceptibilité paramagnétique, proches de la condition d'apparition du magnétisme . De nombreuses études théoriques (6,7, 8, 9, 10) montrent qu'en effet dans ce cas il peut exister une large polarisation de la matrice. C'est elle qui régit les propriétés des alliages de palladium et de platine.

Dans la première partie de notre travail, nous présentons une étude systématique des alliages Pd-Fe dans une région de concentrations faibles ($c < 0.1$ %) où la distance moyenne entre impuretés est supérieure au rayon $R_f \simeq 10$ Å des sphères de polarisation mesuré aux neutrons. Nous montrons que l'ensemble des propriétés s'explique bien dans un modèle où le couplage entre moments géants n'est pas nécessairement ferromagnétique mais plutôt du type RKKY: décroissant entre $1/r^3$ et oscillant, au moins pour des distances suffisamment grandes.

Dans la seconde partie, nous analysons les propriétés des alliages Pd-Ni et nous nous intéressons tout particulièrement au passage de l'état non magnétique à l'état magnétique. Nous montrons que si ce passage se fait grâce aux interactions entre impuretés, la polarisation de la matrice des atomes de nickel non magnétiques par les groupes d'atomes magnétiques joue là encore un très grand rôle, ce que confir-

ment nos mesures sur les alliages PdNi Fe. La transition se fait par moments géants.

Ces deux parties devant faire l'objet de deux publications distinctes ont été rédigées sous forme d'article, ce qui explique certaines répétitions.

PREMIERE PARTIE : LES ALLIAGES Pd-Fe

I - INTRODUCTION

Les impuretés 3d (Fe, Co, Ni) dissoutes dans le palladium ou le platine induisent un ordre ferromagnétique qui persiste à très basse concentration [1 - 5] : environ 0.1 % pour Pd-Fe, 1 % pour Pt-Fe, de l'ordre de 2 % pour Pd-Ni. Les moments moyens par atome soluté déduits de l'aimantation à saturation sont bien supérieurs aux moments des éléments 3d massifs : 10 μ_B, 9 μ_B et 2.5 μ_B pour le fer, le cobalt et le nickel dissous dans le palladium, alors que ces éléments massifs portent un moment de 2.2 μ_B, 1.7 μ_B et 0.6 μ_B respectivement.

L'existence de ces moments géants implique qu'une partie de l'aimantation est portée par la matrice elle-même. L'impureté polarise la matrice dans son voisinage. Les atomes de la matrice sont polarisés parallèlement au moment du soluté donnant naissance au moment géant. De nombreuses études théoriques [6, 7, 8, 9, 10] se sont développées pour déterminer l'origine de ces moments géants, le mécanisme de leur formation à partir des modèles déjà connus [11, 12] ainsi que la forme de la polarisation en fonction de la distance à l'impureté. Il est bien admis aujourd'hui que l'existence de ces moments géants trouve son origine dans le caractère presque magnétique des matrices palladium et platine qui présentent une susceptibilité paramagnétique renforcée par rapport à celle des métaux nobles (13, 14, 15).

Théoriquement [8, 10, 16] on montre que le moment géant est d'autant plus grand que la susceptibilité de la matrice est plus grande ce qui est confirmé par l'expérience [17].

CLOGSTON et al [18], puis SHALTIEL et al [19] confirment l'existence des moments géants associés aux atomes de fer dilués dans le palladium en mesurant des moments effectifs de 13 μ_B entre 1.4 et 300 K. Enfin les mesures de diffraction neutronique de LOW et HOLDEN [20] ont mis directement en évidence la polarisation de la matrice autour de chaque atome de fer ou de cobalt, en montrant qu'elle s'étend au moins jusqu'à 10 A.

Par la suite, d'autres mesures de diffraction neutronique ont eu pour but de déterminer la valeur du moment porté par l'atome de fer et les atomes de palladium contenus dans la sphère de polarisation [21, 22].

Les études expérimentales ou théoriques qui ont suivi la découverte des moments géants se sont toutes centrées sur le caractère ferromagnétique de la polarisation. On a mesuré le champ hyperfin des atomes solutés dans le Pd ou le Pt par effet MOSSBAUER [23, 29] ou par RMN [30, 31] et on a étudié sa variation avec la température et le champ appliqué par comparaison avec des lois de BRILLOUIN. Des études comparables ont également été faites sur l'aimantation [21, 32, 33] des alliages Pd-Fe. Toutes ces études ont porté sur des alliages dont le caractère ferromagnétique est bien marqué, c'est-à-dire au-dessus de 0.1 % pour les Pd-Fe, et aucune d'entre elles n'a permis de conclure si les interactions entre impuretés dans les alliages à matrice renforcée comme le palladium sont de même nature ou non que les interactions dans les alliages à matrice noble tels que Cu-Mn, c'est-à-dire oscillantes et décroissantes en $1/r^3$. C'est pourquoi, nous avons étudié systématiquement les alliages de la région de concentrations inférieures à 0.1 %. Dans cette région la distance moyenne entre impuretés est supérieure à 10 Å ; les sphères de polarisation ne se superposent pas et on observe une proportionnalité de l'aimantation à saturation avec la concentration. La susceptibilité de la matrice reste constante [30]. De plus, les mesures de diffraction de neutrons ne sont pas suffisamment

précises pour déterminer si au-delà de 10 Å la polarisation est positive ou non. Il n'est donc pas certain que le couplage entre impuretés dans cette région de concentration reste ferromagnétique.

Notre étude a porté sur la chaleur spécifique et l'aimantation des alliages que nous avons analysées dans le cadre d'un modèle d'interactions oscillantes et décroissantes en $1/r^3$.

II - METHODES EXPERIMENTALES

1 - Préparation des échantillons :

Les échantillons ont été préparés par fusion dans des creusets d'alumine à partir de palladium Johnson. Matthey de pureté nominale 99,999 %, qui contient environ, d'après le fabricant, 2 à 3 ppm at d'impuretés de fer. Après fusion, un usinage les a amenés à la forme cylindrique (longueur 20 mm environ, diamètre 7 mm) qui permet de mesurer l'aimantation et la chaleur spécifique sur le même échantillon.

La connaissance de la concentration réelle en fer est difficile. Les méthodes classiques telles que la spectroscopie d'absorption se sont révélées impraticables. On a finalement utilisé une méthode d'activation [3]. Les échantillons après avoir été mis en solution sont irradiés aux neutrons ; on mesure le rayonnement émis par le fer et on compare le signal obtenu au signal fourni par deux solutions de concentration connue : légèrement plus petite et légèrement plus grande que la concentration inconnue. La précision finale est de l'ordre de 3 %. Le tableau (1) donne les concentrations analysées en fonction des concentrations nominales pour les concentrations les plus faibles ($c < 0,10\%$ at) (14 échantillons).

TABLEAU 1

Concentration nominale en Fer (en ppm at)	Concentration mesurée (en ppm at)
(Echantillon de Pd fondu)	69
20	78
50	92
100	105
100 *	128
200	174
200 *	204
250 *	287
300 *	344
400 *	430
500	592
650	680
1 000	1 146
1 500	1 650

* : Ces échantillons ont été élaborés dans des creusets d'alumine beaucoup plus pure.

On constate que l'on a rajouté 40 à 70 ppm de fer en général, au cours de l'élaboration. Le fer est l'impureté principale. Cette quantité de fer supplémentaire est probablement dûe aux creusets d'alumine.

Nous avons également mesuré l'aimantation à saturation d'échantillons de concentration 0.24, 0.35, 0.5, 1, 10 et 15 % atomique.

Enfin plus récemment nous avons étudié la susceptibilité de cinq alliages plus dilués de concentration nominale 3, 8, 15, 35, 50 ppm at. Ces échantillons ont été élaborés au four à induction [35].

2. Mesure de la chaleur spécifique

2. 1. Thermométrie

Les mesures de la chaleur spécifique ont été faites entre 0.3 et 3K environ. L'appareil utilisé est un réfrigérateur à circulation d'He^3 (36, 37). L'échantillon est contenu dans un cylindre de cuivre sur lequel on a fixé les thermomètres. La température est mesurée à l'aide de deux résistances de carbone ALLEN-BRADLEY : une résistance de 10 Ω entre 1 et 3K et une résistance 2,7 Ω entre 0.3 et 1K. L'étalonnage des résistances a été fait de la façon suivante : entre 1.1K et 2.15K, on mesure la susceptibilité d'un sel de nitrate de Cerium Magnésium qui suit une loi de CURIE dans la gamme de température considérée . On connait la température réelle T à l'aide de la tension de vapeur de l'Hélium 3. On extrapole les températures en dessus de 1. 1K à l'aide de la loi de CURIE suivie par le sel. Ensuite, entre 0.3 et 3K, on mesure simultanément les résistances de carbone et la susceptibilité du sel. On peut donc déterminer la variation R (T) de ces résistances avec la température. Pour le calcul de la chaleur spécifique, on a choisi une loi R (T) de la forme

$$R(T) = A + B \exp \frac{C}{T^D}$$

Les quatre coefficients A, B, C, D sont déterminés par une méthode de moindres carrés. Cette loi est appliquée pour les deux résistances de carbone entre 0.3 et 1K d'une part, et 1 et 3K d'autre part. Les écarts entre T calculée et T réelle sont de l'ordre du millidegré et les oscillations autour de T réelle sont faibles.

2. 2. Contrôle de l'appareil, chaleur spécifique du Cuivre

La précision des mesures a été contrôlée par la mesure de la chaleur spécifique de Cuivre "ASARCO" de pureté nominale 99,999 %. On a trouvé respectivement pour le terme γ de la chaleur spécifique électronique et le coefficient β du terme de réseau : (36,37)

$$\gamma = 0.714 \text{ mJ/mole.K}^2$$

$$\beta = 0.0463 \text{ mJ/mole.K}^4$$

Les résultats admis dans la littérature donnent [38]

$$\gamma = 0.695 \text{ mJ/mole. } K^2$$
$$\beta = 0.0475 \text{ mJ/mole. } K^4$$

L'écart avec ces valeurs est de l'ordre de 3 %, ce qui est un résultat assez satisfaisant, si l'on tient compte du fait que la contribution du porte-échantillons était, dans ce cas, trois fois plus grande que celle de l'échantillon.

3. Mesure de l'aimantation

3. 1. Méthode de mesure

Le montage a été décrit précédemment [40, 41]. Le circuit de mesure comporte une bobine de détection, aux bornes de laquelle on a placé un pont diviseur de tension résistif. Un galvanomètre balistique de grande période est branché sur l'une des résistances du pont. Ce pont sert à faire varier la sensibilité du galvanomètre. La bobine de détection est constituée de deux demi-bobines de surface égale et de signe opposé. La mesure se fait en faisant passer l'échantillon du centre d'une demi-bobine au centre de l'autre. L'aimantation m de l'échantillon est proportionnelle à la déviation δ du galvanomètre :

$$m = b.\delta$$

Le coefficient b est fonction de la sensibilité déterminée par le pont diviseur de tension. On le mesure de la façon suivante: en série avec la bobine de mesure, on a branché le secondaire d'une mutuelle-inductance. Lorsqu'on coupe un courant de valeur connue i_o au primaire de cette mutuelle, on produit une variation de flux qui induit un courant dans le secondaire ce qui produit une déviation δ_o du gavenomètre proportionnelle à i_o. Finalement $b = a \frac{i_o}{\delta_o}$.

Le coefficient a est une constante de l'appareillage. On la détermine en mesurant un échantillon d'aimantation connue, par exemple du fer α (σ_5 = 1740 uem/mole) ou du nickel (σ_5 = 510 uem/mole). On le mesure une fois pour toutes et sa valeur est utilisée durant tout un cycle d'expériences. Le rapport i_o/δ_o, lui, est mesuré à chaque fois. D'une expérience à l'autre ce rapport varie au maximum de 0.2 %. L'erreur sur l'aimantation est la somme de l'erreur sur i_o/δ_o et de l'erreur de lecture. Celle-ci est de l'ordre de 0.2 à 0.5 %. L'incertitude sur l'aimantation est donc au total de 0.4 à 0.7 %.

3. 2. Etalonnage en champ

La bobine de champ produit un champ maximum de 35 kOe. C'est une bobine en cuivre refroidie à l'eau sous pression. L'inhomogénéité du champ sur l'axe est de 0.5 % sur une longueur de 5 cm. Le champ est proportionnel au courant I qui traverse la bobine. Le rapport h/I a été mesuré de la façon suivante : on fait tourner une petite bobine de 180° dans le champ, la différence de potentiel qui apparaît à ses bornes du fait de la variation de flux, $u = \Delta\phi/\Delta t$ est intégrée à l'aide d'un intégrateur électronique qui délivre une tension e de la forme : $e \sim \frac{1}{Ro}\int u\,dt \sim \Delta\phi$, proportionnelle à $\Delta\phi$, donc au champ h.

Le rapport e/h a été préalablement mesuré par la même méthode dans un champ h très uniforme et bien connu (Spectomètre VARIAN)

3.3. Mise en température de l'échantillon

Entre 1 et 4K, l'échantillon est plongé directement dans le bain d'He^4. Pour les mesures au-dessous de 1K, on le place dans une enceinte isolée. Il est mis en bon contact thermique avec un sel paramagnétique, par l'intermédiaire d'une tresse de cuivre.

Le sel est placé loin de la bobine de champ magnétique. L'échantillon est refroidi par désaimantation adiabatique du sel.

Entre 1 et 4K, on détermine la température à l'aide de la tension de vapeur de l'He^4. En-dessous de 1K, on utilise le sel de désaimantation comme thermomètre. En effet, la susceptibilité de ce sel suit une loi de CURIE entre 0.05 et 4K. On utilise aussi une résistance de carbone étalonnée, placée aussi près que possible de l'échantillon mais en dehors du champ magnétique.

L'aimantation des échantillons a été mesurée entre 0.05 et 4K ainsi qu'à 15 et 20 K pour les échantillons les plus concentrés ($c > 300$ ppm).

III - RESULTATS - DISCUSSION

1. La chaleur spécifique

1. 1. Précision et reproductibilité des mesures

a) Chaleur spécifique du palladium pur

Nous avons mesuré la chaleur spécifique du palladium pur, en fils (JOHNSON MATHEY 99.999 %). Elle est représentée par la loi loi suivante :

$$C_V = 9.44\ T + 0.147\ T^3 \quad mT/mole.\ K$$

On constate que :

- Le terme γ = 9.44 mJ/mole. K est en bon accord avec les résultats de la littérature ;

- Le terme β = 0.147 mJ/mole. K est environ 50 % trop fort et conduit à une température de DEBYE de 237 K alors que des mesures récentes donnent $\Theta_D \simeq 272$ K.

Nous avons indiqué précédemment que les mesures effectuées sur du Cuivre très pur (ASARCO 99.999 %) et sur un échantillon de Pd-Cu 1.5 % ont montré qu'il y avait une erreur systématique d'environ + 3 % sur la chaleur spécifique totale. De plus ces échantillons témoins ont été mesurés à plusieurs reprises au cours de la série de mesures des alliages Pd-Ni. Ces mesures répétées ayant fait apparaître une très bonne reproductibilité des résultats, nous pouvons dire que la différence de chaleur spécifique entre deux échantillons est entachée d'une erreur de 3 % comme la chaleur spécifique des échantillons eux-mêmes.

b) Origine de l'erreur sur le terme βT^3

A l'origine [43], nous avions attribué le désaccord entre nos valeurs de β et celles de la littérature à la présence d'impuretés de fer dans les échantillons de palladium des différents auteurs. En effet, nous avons trouvé que l'adjonction de 250 ppm de fer augmente en apparence considérablement la température de DEBYE. Une mesure récente [42], sur du palladium très pur a infirmé cette hypothèse. L'erreur sur le terme T^3 a donc d'autres causes :

- Le thermomètre

Entre 1 et 3K, en l'absence de bulbe, la température est mesurée dans le "bloc à He^3" [36, 37] et non directement sur l'échantillon.

- L'appareil a une gamme de températures peu étendue

0.3 à 3K donc peu favorable à la mesure du terme T^3.

- Dans le cas des alliages Pd-Fe ou Pd-Ni, le terme de réseau T^3 est toujours beaucoup plus faible que le terme électronique γT, même à 3K : pour le palladium, on trouve $\beta T^3 \simeq 4$ mJ/mole.K et $\gamma T = 28.3$ mJ/mole. K à 3K. Nous avons montré dans une autre publication [44] que l'erreur systématique de ± 3 % à 3 K sur la chaleur spécifique totale suffit à expliquer l'erreur d'environ ± 30 à ± 50 % sur le terme β des alliages Pd-Ni.

c) Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que nos mesures du terme électronique γ sont correctes et en bon accord avec celle de la littérature. Par contre, le terme de réseau est systématiquement trop grand. Cependant, du fait de la bonne reproductibilité des mesures et de la faible dispersion expérimentale, la variation relative

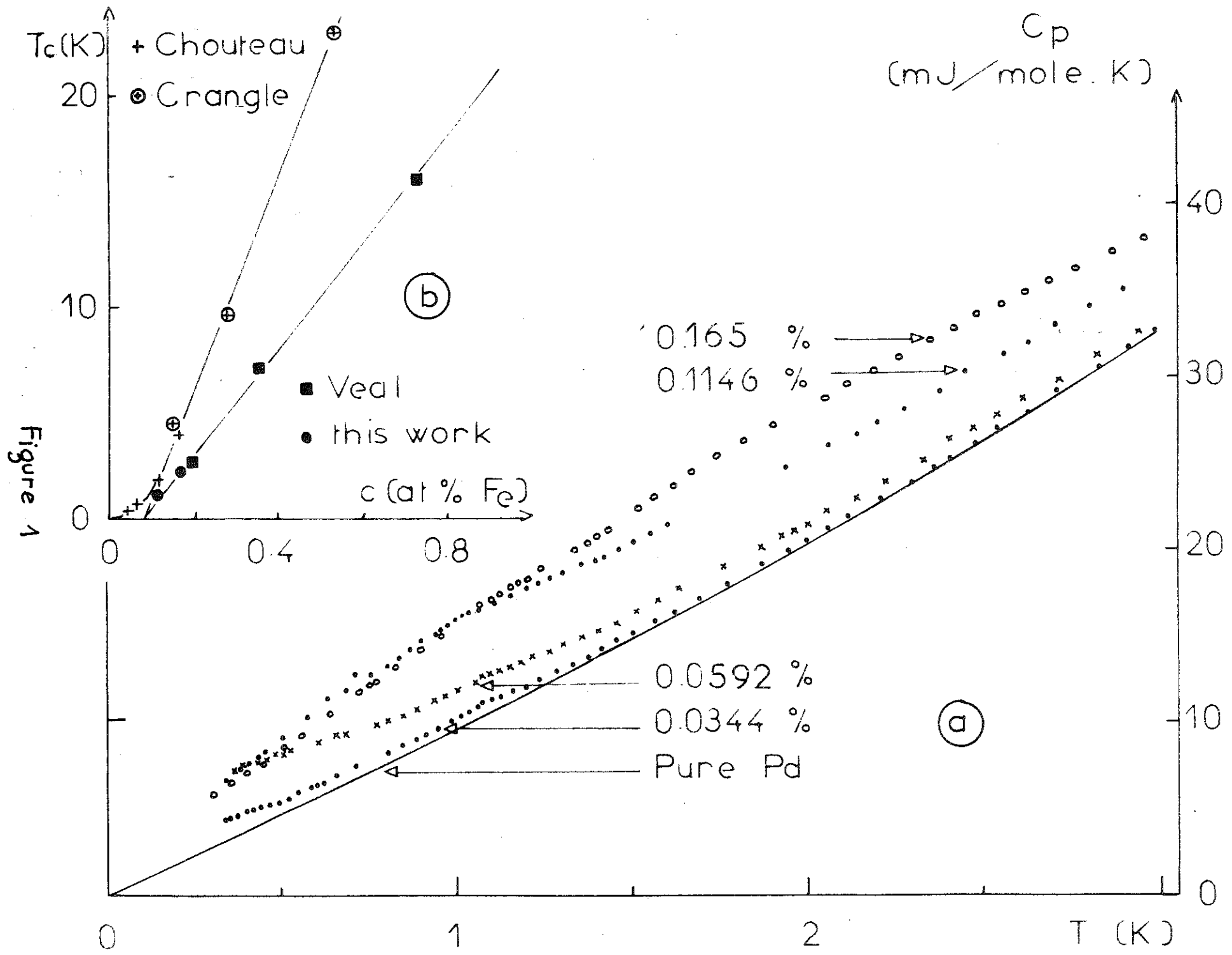

Tc(K)
+ Chouteau
⊛ Crangle
20
10
0
b
Veal
this work
c (at % Fe)
0
0.4
0.8
Cp
(mJ/mole.K)
0.165 %
0.1146 %
0.0592 %
0.0344 %
Pure Pd
a
40
30
20
10
0
0
1
2
T (K)

Figure 1

de ce terme est à peu près correctement mesurée. C'est ce que montrent nos mesures sur les alliages Pd-Ni : nous avons en effet mesuré une variation du terme en T^3 telle que : $+ 15 \lesssim -\frac{1}{\beta_o}\frac{d\beta}{dc} < 20$,

jusqu'à 2 % (β_o est le terme de réseau du palladium) ; on peut déduire des résultats de SCHINDLER et MACKLIET [45] $6 \lesssim \frac{-1}{\beta_o}\frac{d\beta}{dc} \lesssim 22$

pour c = 1.95 %, et de celles de FAWCETT et al [46] $-\frac{1}{\beta_o}\frac{d\beta}{dc} = 24$

pour c = 1.89 % (mesuré en-dessous de 4K). Plus récemment, VAN DAM [47] a mesuré $-\frac{1}{\beta_o}\frac{d\beta}{dc} = 12$.

1. 2. Résultats

La figure (1) montre la chaleur spécifique des échantillons de concentration c inférieure à 0.165 % at, mesurée entre 0.3 et 3K. On observe une anomalie $\Delta C_p(T) = C_{Pd\,Fe} - C_{Pd}$ qui passe par un maximum pour $T = T_M$ et qui s'étend très loin au-dessus de T_M. Cette grande étendue de l'anomalie est caractéristique d'un ordre à courte distance et a déjà été observée dans les systèmes Pd-Fe, Pd-Co, Pt-Co [36, 42, 48, 59, 50, 51].

Nous allons étudier plus en détail cette anomalie et montrer qu'elle présente certaines analogies avec l'anomalie de chaleur spécifique d'alliages ayant des caractéristiques de verres de spin.

1. 2. 1. La chaleur spécifique au-dessous de T_M

En dessous de la température d'ordre que nous avons prise égale à T_M, la chaleur spécifique dépend peu de la concentration et tend à devenir linéaire en T quand T s'abaisse (Figure 1).

Il y a cependant une légère courbure qui traduit que la chaleur spécifique croît moins vite que T. Ce comportement ressemble à celui des alliages Cu-Mn pour lesquels l'existence d'interactions de type RKY à longue distance entre impuretés conduit à une chaleur spécifique indépendante de la concentration et linéaire en T.

1. 2. 2. La température d'ordre T_M. Existence d'une concentration critique

Sur la figure (14), nous avons porté T_M en fonction de c pour nos échantillons les plus concentrés (T_M = 1.1K pour c = 0.115 % et T_M = 2.2K pour c = 0.165 %) ainsi que pour les échantillons de VEAL et RAYNE [50]. Nous avons également porté les valeurs de T_C, la température de CURIE déterminée par le critère d'ARROTT [52] (voir plus loin). Dans la mesure où ce critère a un sens physique et donne bien l'ordre de grandeur de T_C, on voit que les valeurs de T_M et T_C ne sont pas très différentes. Pour des concentrations supérieures à 0.1% ces températures varient linéairement avec la concentration. Cette partie linéaire s'extrapole à zéro pour une concentration critique c_o égale à 0.08 % at. Ceci indique que les propriétés des alliages Pd-Fe sont différentes suivant qu'on se trouve au-dessus ou au-dessous de c_o, c'est-à-dire suivant que la distance moyenne entre impuretés $\bar{r}$ est plus petite ou plus grande qu'une certaine distance critique. Pour $c = c_o$, la distance moyenne entre impuretés vaut $\bar{r}$ = 14.7Å ($\bar{r} = 0.349\ c^{-1/3}\ d$ [53], d est la distance interatomique). [48]

1. 2. 3. Analogie avec d'autres alliages

Pour d'autres systèmes tels que Au-Fe ou Cr-Fe, on observe également une concentration critique c_o. ($c_o \simeq$ 14 % pour Au-Fe, 20 % pour Cr-Fe). Ces valeurs de c_o sont assez proches des valeurs prévues théoriquement [71] : $c_o \simeq 1/z$ où z est le nombre de premiers voisins de l'impureté : z = 12 pour Au-Fe, (réseau cfc) 8 pour Cr-Fe (réseau cc). Dans ces systèmes, on a pu mettre en évidence, en-dessous de c_o le passage progressif à un régime de verre de spins.

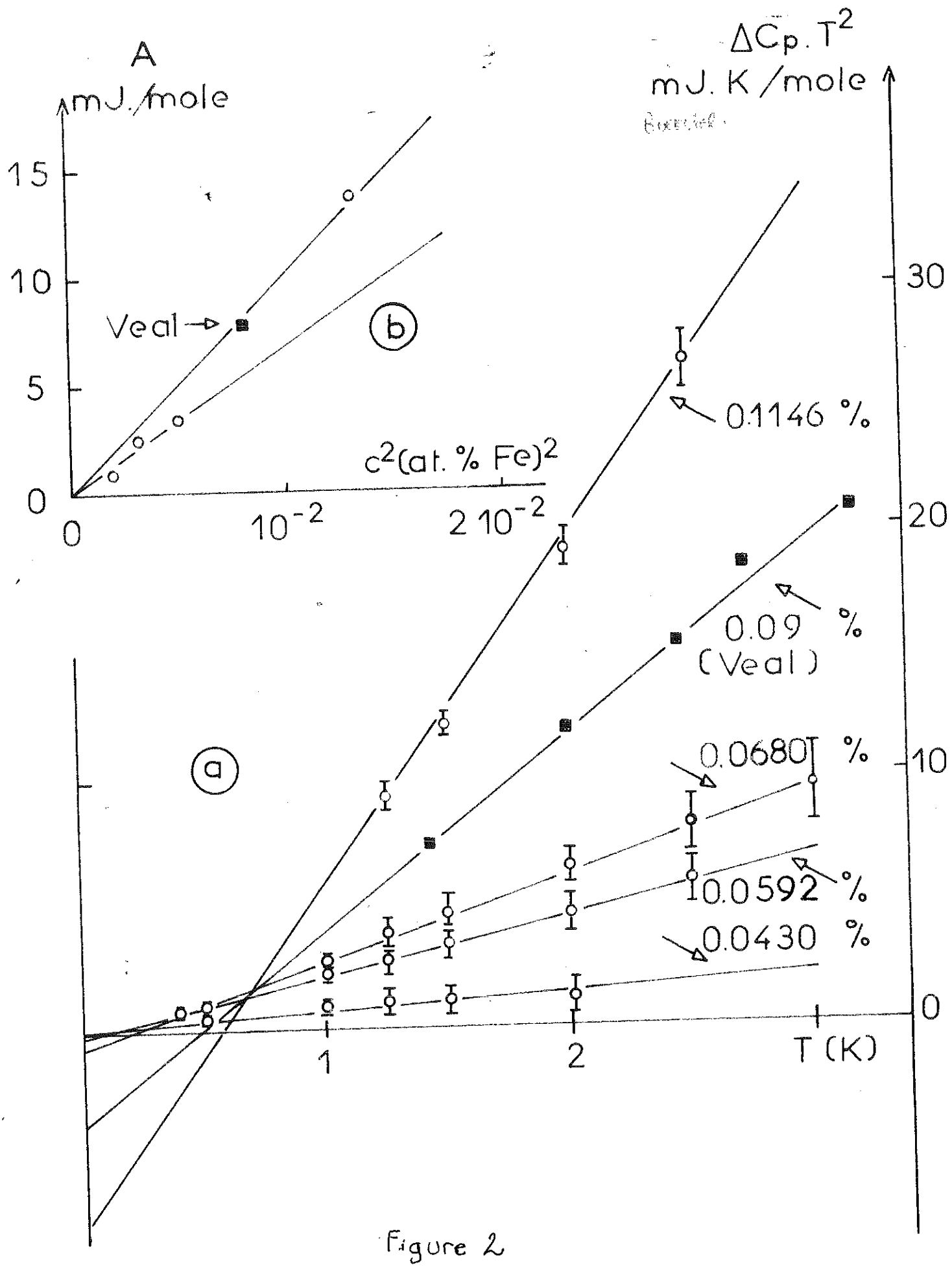

A
mJ./mole
15
10
5
0
Veal
b
c^2(at. % Fe)^2
0
10^{-2}
$2\,10^{-2}$
$\Delta C_p . T^2$
mJ. K / mole
30
20
10
0
0.1146 %
0.09 %
(Veal)
0.0680 %
0.0592 %
0.0430 %
a
1
2
T (K)

Figure 2

Si nous utilisons le même modèle ($c_o = 1/z$) pour déterminer le portée de l'interaction ferromagnétique dans les alliages Pd-Fe, on trouve $z = 1\,250$ atomes ce qui correspond à une portée de 16.4Å. Cette valeur est proche de la distance moyenne $\bar{r} = 14.7$Å, elle est aussi grossièrement en accord (à 50 % près) avec la portée de la polarisation du fer dans le palladium (10Å) mesurée par LOW et HOLDEN [20].

1. 2. 4. La chaleur spécifique au-dessus de T_M

Au-dessus de T_M, l'excès de chaleur spécifique $\Delta C_p = C_{Pd\,Fe} - C_{Pd}$ peut être représenté dans la limite de l'erreur expérimentale par l'expression

$$\Delta C_p = A/T - B/T^2$$

A varie à peu près comme c^2 et B comme c^3. La figure (2) montre les diagrammes $T^2 . \Delta C_p$ en fonction de T pour les échantillons de concentration supérieure à 0,043 % at ainsi que pour l'échantillon à 0.09 % de VEAL et RAYNE [50]. Ces diagrammes linéaires correspondent bien à l'expression précédente. On remarque que nos résultats sont cohérents avec ceux de VEAL et RAYNE.

1. 3. Interprétation de la chaleur spécifique au-dessus de T_M

1. 3. 1. Le modèle

En dessous de T_M, la chaleur spécifique ne semble pas dépendre beaucoup de la concentration et tend à devenir proportionnelle à la température. Ce comportement montre une analogie entre les alliages Pd-Fe et les alliages Cu-Mn par exemple dans lesquels on a mis en évidence des interactions oscillantes et décroissantes en $1/r^3$. Cette analogie nous conduit à supposer que de telles interactions existent peut-être dans les alliages Pd-Fe et nous adoptons le modèle suivant :

Nous supposons que l'interaction entre impuretés est en $1/r^3$ et que l'alliage est uniquement formé d'atomes isolés et de paires. Cette dernière hypothèse est valable jusqu'à 300 ppm at environ.

1. 3. 2. Choix d'une limite supérieure de l'interaction

Considérons 2 moments $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ distants de r. $\vec{\mu}_1$ exerce sur $\vec{\mu}_2$ un champ moléculaire $\vec{H}$ dont le module est donné par $|\vec{H}| = \alpha / r^3$. Si ϵ est l'énergie de la paire $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$:

$$\epsilon = -\mu \frac{\alpha}{r^3}$$

avec :

$$\mu = g S \mu_B$$

L'énergie totale E de toutes les paires s'écrit :

$$E = N_0 c \int_{d/\sqrt{2}}^{r_0(T)} \frac{1}{2} 4\pi r^2 dr \; \frac{4c}{d^3} \epsilon \qquad (1)$$

$d/\sqrt{2}$ est la distance entre premiers voisins. La quantité $4\pi r^2 dr \times 4c/d^3$ représente le nombre moyen d'impuretés comprises entre r et r + dr. Nous supposons qu'au-delà de la distance $r_0(T)$ les moments $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ sont découplés car l'énergie E devient de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique kT. Cela revient à faire l'hypothèse grossière suivante :

$$\epsilon = -\frac{\mu\alpha}{r^3} \quad \text{pour} \quad r < r_0(T)$$
$$\epsilon = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_0(T)$$

Pour obtenir $r_0(T)$, nous écrivons que si r est supérieur à $r_0(T)$, $\vec{\mu}_2$ s'oriente dans le champ moléculaire $H = \alpha/r^3$ de $\vec{\mu}_1$ suivant une loi de CURIE $\frac{CH}{T}$ où C est la constante de CURIE. De plus, $\vec{\mu}_2$ est parallèle à $\vec{\mu}_1$ si $r < r_0(T)$. Pour $r = r_0$ on a la condition limite :

$$\frac{CH}{T} = 2S\mu_B$$

d'où

$$r_0^3 = \frac{S+1}{3S} \frac{\mu\alpha}{kT} = \frac{a}{T} \qquad (2)$$

Un calcul rigoureux de $r_c(T)$ a été effectué par MATHO [56] qui a étendu ce modèle aux alliages de métaux nobles. Nous nous contenterons ici de la valeur approximative donnée par l'équation (2).

Les paires ferro ou antiferromagnétiques sont situées à l'intérieur de la sphère de rayon $r_c(T)$. Leur nombre moyen vaut $N_0 \frac{c^2}{2} \cdot \frac{16\pi}{3d^3} r_0^3(T)$. L'égalité (2)' montre que ce nombre varie comme l'inverse de la température. Ce résultat a été précédemment obtenu par FOURNEAUX [36] pour le système Pd-Fe.

1. 3. 3. Calcul de ΔC_p (T) et comparaison avec d'autres modèles

La contribution des paires à la chaleur spécifique s'obtient facilement en dérivant (1) par rapport à la température :

$$\Delta C_p = \frac{\partial E}{\partial T} = N_0 \frac{c^2}{2} \frac{16\pi}{3d^3} \frac{\mu\alpha}{T} \qquad (3)$$

(N_0 : nombre d'AVOGADRO, d : distance interatomique)

L'énergie E contient un terme proportionnel à Log $d/\sqrt{2}$ et un terme proportionnel à Log $r_0(T) = \frac{1}{3}\text{Log}\,a - \frac{1}{3}\text{Log}\,T$.

Les termes Log $d/\sqrt{2}$ et Log a étant des constantes indépendantes de la température, on voit que la chaleur spécifique ΔC_p est indépendante de la façon dont on choisit les bornes d'intégration $d/\sqrt{2}$ et $r_c(T)$ et en particulier du paramètre a dans l'égalité (2). L'expression (3) est donc générale. Elle montre qu'au-dessus de T_M l'excès de chaleur spécifique dû aux paires varie comme l'inverse de la température et le carré de la concentration, en bon accord avec l'expérience fig(2). Récemment LARKIN et KHMELMITSKI [57] en partant des mêmes hypothèses que nous : interaction en $1/r^3$ bornée à une distance $r_0(T)$ donnée par l'expression $r_0^3 = \mu\alpha/kT$ ont calculé l'énergie libre d'un tel système de spins et obtenu pour la chaleur spécifique un résultat tout à fait semblable au nôtre qui s'écrit avec nos notations :

$$\Delta C_p = N_0 \frac{c^2}{2} \frac{16\pi}{3d^3} \frac{\mu\alpha}{T} \frac{2S+1}{5} \qquad (4)$$

Les expressions (3) et (4) diffèrent seulement par le facteur $\frac{2S+1}{S}$ dans (4).

Le calcul que nous venons de faire implique seulement que les interactions sont en $1/r^3$ et pas obligatoirement oscillantes. Que les paires soient ferrro ou antiferromagnétiques conduit au même résultat.

1. 3. 4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

a) Existence d'un terme en 1/T

Dans certains alliages d'impuretés de transition dissoutes dans les matrices nobles, on sait que les interactions sont en $1/r^3$. On s'attend donc à observer un terme en c^2/T dans la chaleur spécifique de ces alliages, au-dessus de T_M. C'est pourquoi nous avons analysé la chaleur spécifique au-dessus de T_M pour un certain nombre de ces alliages : Cu-Mn [58, 59], Ag-Mn [58], Ag-Cr [58], Cu-Cr [58], Zn-Mn [60], Au-Mn [61] afin de vérifier l'existence de ce terme en c^2/T. Dans tous les cas, on trouve que ΔC_p $(T > T_M)$ peut être représentés, dans la limite de l'erreur expérimentale par une expression de la forme :

$$\Delta C_p = \frac{A}{T} - \frac{B}{T^2} \qquad (5)$$

où A est proportionnel à c^2 et B à c^3, comme dans le cas de Pd-Fe. Les figures (3,4,5) montrent les diagrammes $T^2 \times \Delta C_p$ en fonction de T qui représentent bien l'équation (5).

Dans certains cas, à basse température, les points expérimentaux ne s'alignent pas fig (3,4,5) parce qu'ils sont dans une région proche du maximum de ΔC_p pour laquelle l'égalité (5) ne s'applique pas. Le terme supplémentaire en $-1/T^2$ qui semble proportionnel au cube de la concentration provient sans doute des groupes de trois atomes d'impuretés ou plus que nous avons négligés.

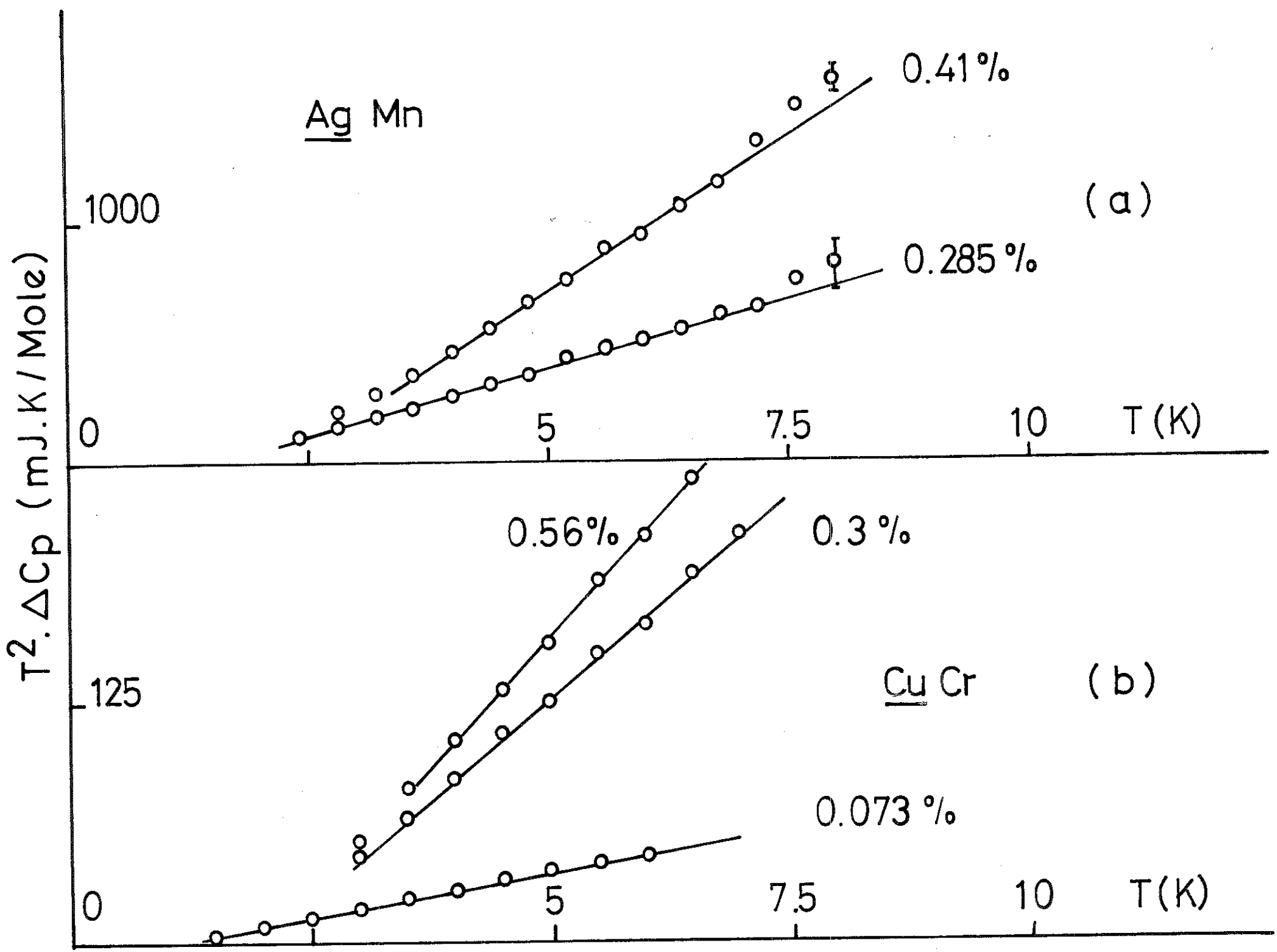

Ag Mn
0.41 %
0.285 %
(a)
1000
0
5
7.5
10
T (K)
$T^2 . \Delta C_p$ (mJ.K / Mole)
0.56 %
0.3 %
Cu Cr
(b)
0.073 %
125
0
5
7.5
10
T (K)

Figure 3

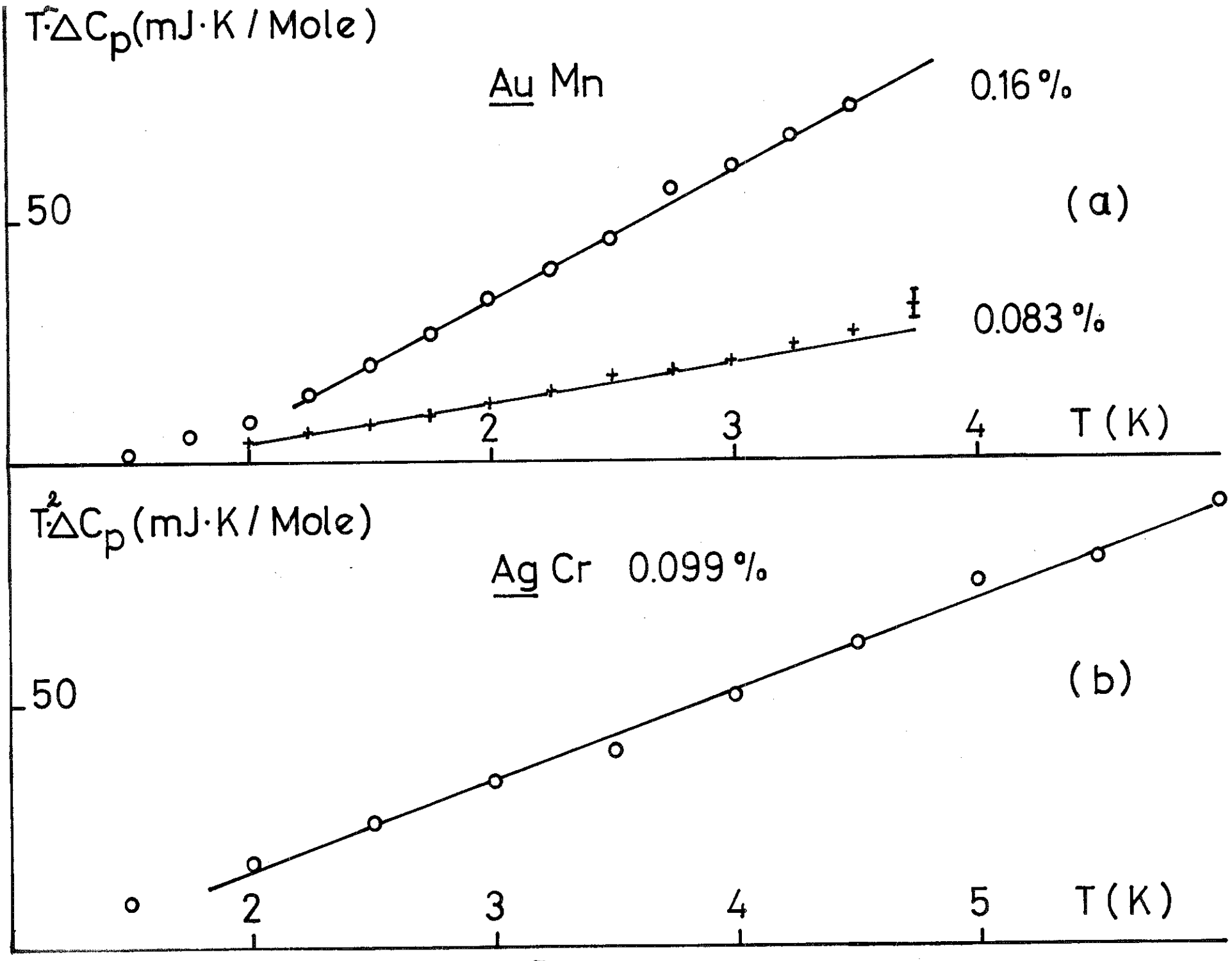

T·ΔCp(mJ·K / Mole)
Au Mn
0.16 %
50
(a)
0.083 %
2
3
4
T (K)
T²ΔCp (mJ·K / Mole)
Ag Cr 0.099 %
50
(b)
2
3
4
5
T (K)

Figure 4

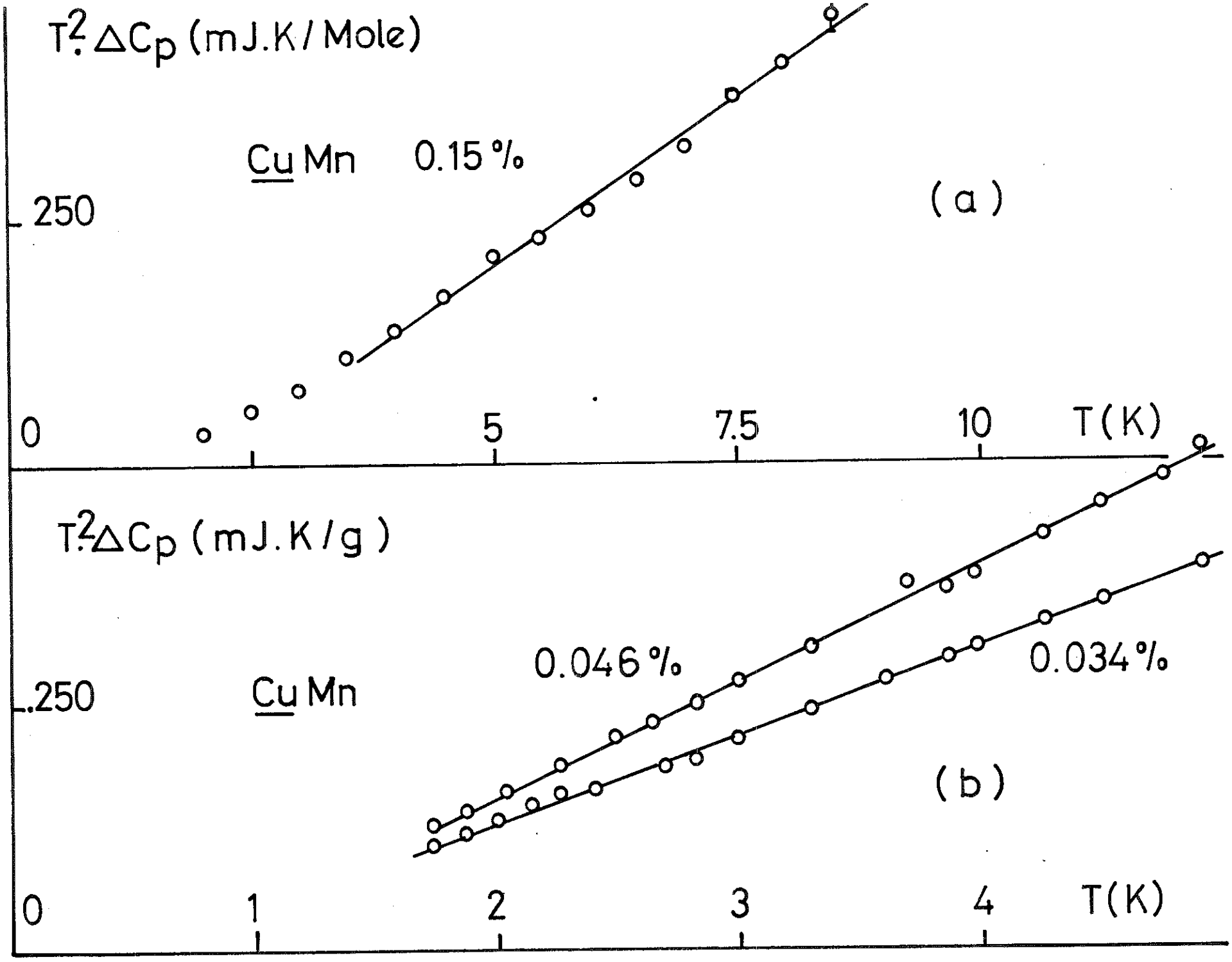

T².ΔCp (mJ.K/Mole)
Cu Mn 0.15 %
250
(a)
0
5
7.5
10
T(K)
T².ΔCp (mJ.K/g)
Cu Mn
0.046 %
0.034 %
250
(b)
0
1
2
3
4
T(K)

Figure 5

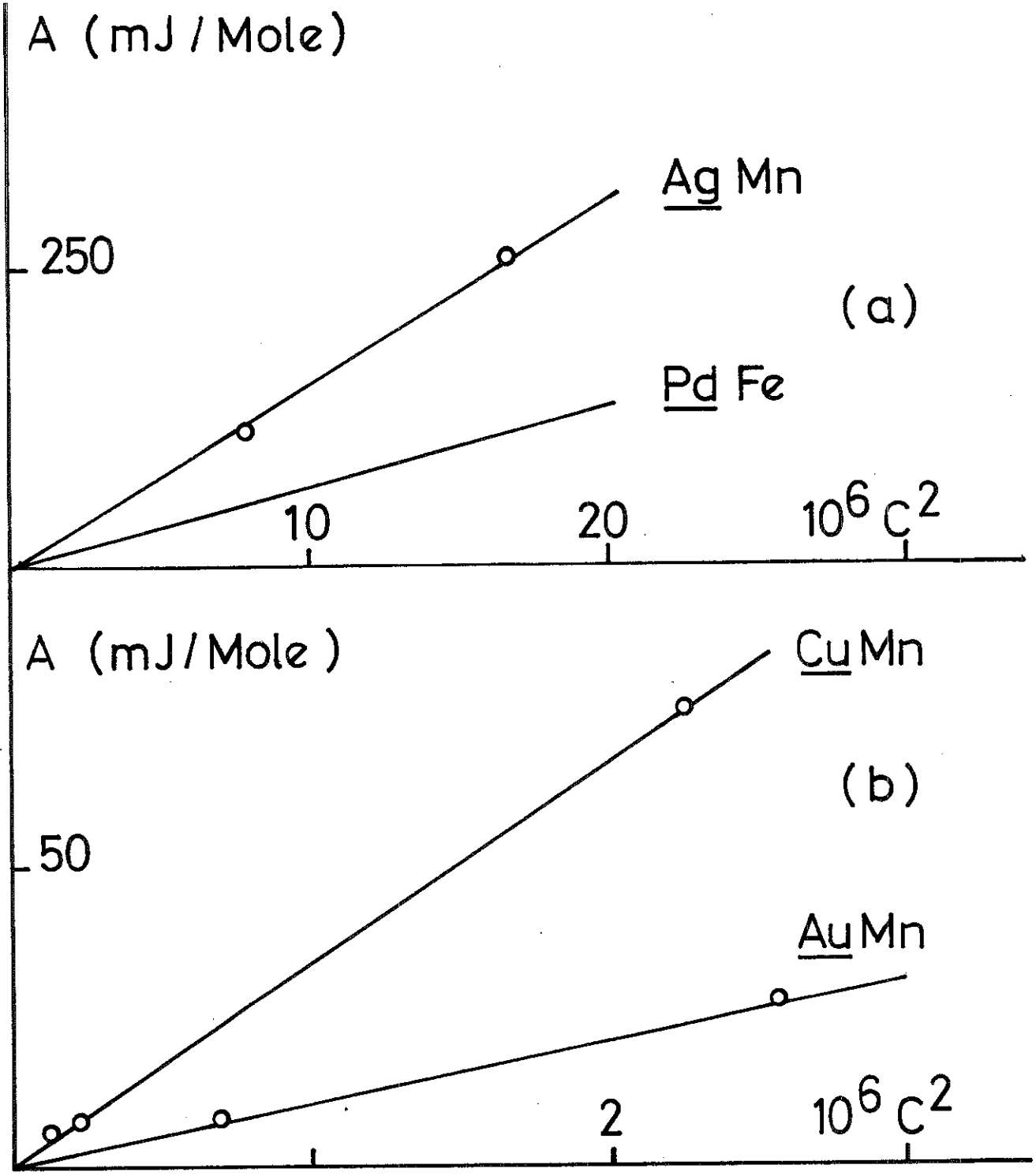

A (mJ / Mole)
Ag Mn
250
(a)
Pd Fe
10
20
10^6 C^2
A (mJ / Mole)
Cu Mn
(b)
50
Au Mn
2
10^6 C^2

Figure 6

Notre calcul correspond au premier terme de l'équation (5). On peut remarquer que cette égalité peut se mettre sous une forme réduite :

$$\frac{\Delta C}{c}_p = \frac{A/c^2}{T/c} - \frac{B/c^3}{(T/c)^2} \qquad (6)$$

Les termes A/c^2 et B/c^3 sont indépendants de la concentration. Il s'ensuit que pour des concentrations suffisamment faibles et à $T > T_M$ la chaleur spécifique obéit à une loi d'échelle. C'est une conséquence du fait que le nombre de paires varie comme 1/T. Les diagrammes réduits sont caractéristiques d'interaction en $1/r^3$. La chaleur spécifique des alliages Ag-Mn et Cu-Mn (63, 62) suit aussi une loi d'échelle.

La figure (6) montre la variation du coefficient du terme en 1/T de ΔC_p en fonction de c^2. On voit que les courbes obtenues sont des droites dont la pente A permet de calculer le coefficient α :

$$A = \frac{N_0}{2} \frac{16\pi}{3a^3} \mu_{at}^2 \qquad (7)$$

Dans le cas des alliages de métaux nobles, nos résultats sont assez peu précis car nous avons travaillé sur les courbes publiées par d'autres auteurs et non sur des valeurs numériques. ΔC_p est difficile à déterminer avec précision à haute température. De plus nous avons été obligés de nous limiter aux échantillons pour lesquels T_M de n'est pas trop grand à cause de la faible gamme de températures de mesure.

Le tableau (2) donne les valeurs du coefficient α. La dernière colonne donne le spin S de l'impureté déduit de l'aimantation à saturation sauf pour les alliages Ag-Mn pour lesquels nous avons utilisé le moment effectif.

TABLEAU 2

Alliages	α (G.cm^3)	S	Références
Cu-Mn	$9.2\,10^{-17}$	2.11	63
Ag-Mn	$5.6\,10^{-17}$	2.40	70
AuMn	$4.11\,10^{-17}$	2.25	63
Pd-Fe	$0.90\,10^{-17}$	5	nos résultats

Dans le cas des Pd-Fe on a déterminé α dans la région des plus basses concentrations $c \ll c_0$ (fig 16).

Nous notons que la variation apparente en Log T/T_K donnée par HEEGER [59] pour le Cu-Mn s'interprête tout aussi bien dans notre modèle fig (5).

1. 4. Application

1. 4. 1. La chaleur spécifique au dessous de T_M

Un modèle d'interactions oscillantes du type RKKY conduit, dans l'hypothèse d'une distribution de champs moléculaires calculée dans un modèle d'Ising pour $T \ll T_M$ à une chaleur spécifique indépendante de la concentration et proportionnelle à la température [64]

$$\left.\begin{array}{l}\Delta C_p/T = \dfrac{\pi^2}{3}\,\dfrac{N c P(0)}{2\mu}\,\dfrac{4S^2}{2S+1}\,k^2 \\ \sigma_0 P(0) \simeq 0.13\end{array}\right\} \quad (8)$$

P (oo) est la densité de sites en champ moléculaire nul à T = 0. Le second moment de la distribution gaussienne des spins extérieurs à la sphère de corrélation de rayon Rc calculé par KLEIN et BROUT est :

$$\sigma_0^2 = \int_{R_c}^{\infty} \frac{\alpha^2}{r^6}\, 4\pi r^2 dr\, \frac{4c}{d^3}$$

$$\sigma_0 = 11.1\, \alpha c / d^3 \quad (9)$$

La valeur de $\frac{\Delta C_p}{T}$ dépend donc uniquement du coefficient α déterminé à haute température. Le tableau (3) montre les valeurs de $\Delta C_p/T$ calculées à partir des équations précédentes en utilisant les valeurs de α déterminées au-dessus de T_M. Les valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales.

TABLEAU 3

Alliages	$\Delta C_p/T$ mJ/mole·K^2	
	Calculé	Expérimental
Cu-Mn	1.15	3.5 - 3.7
Ag-Mn	2.44	4.6 - 6
Au-Mn	3.25	7.8 - 8.5
Pd-Fe	14.2	∿ 10

Dans le cas des alliages de Mn dissous dans les matrices nobles, on voit que les valeurs calculées sont deux à trois fois plus faibles que les valeurs expérimentales. On remarque cependant que valeurs mesurées et théoriques varient dans le même sens. $\Delta C_p/T$ augmente quand on passe du Cuivre à l'or. Il est probable que l'écart observé est dû, pour une part, à l'indétermination de ΔC_p au-dessus de T_M. Cependant de récentes mesures de chaleur spécifique sur des alliages Cu-Mn [65] à des températures plus basses (T < 1K) que celles effectuées par ZIMMERMAN et HOARE [66] et DU CHATENIER et DE NOBEL [58] semblent montrer que $\Delta C_p/T$ est plutôt de l'ordre de 2.1 mJ/mole K^2 (pour une concentration de 0.057 % at) et peut être même plus petit encore ce qui réduit l'écart avec la valeur calculée. Il est possible que l'on observe un effet semblable pour les alliages Ag-Mn et Au-Mn.

Le modèle développé par MATHO et BEAL-MONOD [56] s'applique au calcul de la résistivité des alliages Cu-Mn, Ag-Mn, Au-Mn. Dans leur calcul l'énergie d'interaction entre deux impuretés à la distance R est de la forme

$$E_{12} = \frac{6W_1\sqrt{2}}{4\pi R^3}\,\frac{d^3}{4}\cos(2k_F R + \varphi) \qquad (10)$$

Cette équation peut être comparée à celle que nous avons utilisée :

$$E_{12} = \frac{\pm\alpha}{R^3} \qquad (11)$$

Le paramètre W_1 est déduit des mesures de résistivités à basses températures. On peut le relier à notre paramètre α en égalant les équations (10) et (11) et en remplaçant $\cos(2k_F R + \varphi)$ par sa "valeur moyenne" : $1/\sqrt{2}$. Il vient :

$$\alpha = \frac{6W_1}{\pi\sqrt{2}}\cdot\frac{d^3}{4\pi} \qquad (12)$$

Le tableau (4) donne les valeurs de W_1 déduites de la résistivité par MATHO, la valeur de α qu'on en déduit par l'équation (12) et celle de $\Delta C_p/T$ calculée à partir de la nouvelle valeur de α.

TABLEAU 4

	W_1 (eV)	α [Ω.cm^3]	$\Delta C_p/T$ (mJ/mole K^2)
Cu-Mn	0.081	$1.83\ 10^{-17}$	5.8
Ag-Mn	0.053	$1.55\ 10^{-17}$	8.8
Au-Mn	0.051	$1.58\ 10^{-17}$	8.5

Les valeurs ainsi calculées sont plus élevées que les nôtres et plus fortes que les valeurs expérimentales.

Pour les alliages Pd-Fe, on note que l'accord entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est assez bon. Il est probable que la quantité $\Delta C_p \simeq 10$ mJ/mole.K^2 déterminée expérimentalement soit un peu trop faible car elle a été obtenue à partir de deux alliages de concentration 0,115 et 0.165 % at pour lesquels on dispose de peu de points expérimentaux et dont la courbe $\Delta C_p(T)$ présente une légère courbure négative.

De toutes façons, il est remarquable que pour les alliages de métaux nobles et plus encore pour le système Pd-Fe, le modèle de paires donne une description correcte de leurs propriétés, puisqu'à l'aide d'un seul paramètre on peut décrire la chaleur spécifique de hautes températures ($T > T_M$) et calculer un bon ordre de grandeur de la chaleur spécifique à basses températures.

De plus, en dessous de T_M, les moments qui se découplent sous l'effet de l'agitation thermique et qui constituent ainsi la chaleur spécifique sont ceux qui interagissent à longue distance. Le fait que ΔC_p se représente dans un diagramme en coordonnées réduites prouve que les interactions sont en $1/r^3$, mais pas forcément oscillantes.

Le calcul du bon ordre de grandeur de la chaleur spécifique, presque indépendante de la concentration à très basse température, est l'indication que bien au-delà de 15 Å l'interaction finit par osciller.

1. 4. 2. L'entropie magnétique

Nous avons déterminé expérimentalement deux expressions pour l'anomalie de chaleur spécifique :

$$\Delta C_p = \gamma T \qquad \text{pour } T \ll T_M$$

$$\Delta C_p = \frac{A}{T} - \frac{B}{T^2} \qquad \text{pour } T > T_M$$

que nous avons justifiées dans un modèle d'interactions en $1/r^3$.

Ces deux expressions permettent de calculer aisément l'entropie magnétique $\mathcal{S}$ en supposant que la loi valable à $T > T_M$ est valable jusqu'à $T = \infty$. Ceci revient à supposer que l'interaction est également en $1/r^3$ à courte distance. Ce n'est probablement pas exact car la forme en $1/r^3$ est en réalité une forme asymptotique. Cependant nous disposons ainsi d'une méthode pour déterminer le spin S de l'impureté. Il faut compléter le calcul par une intégration graphique dans la région $T \simeq T_M$.

a) Cas des alliages Pd-Fe - Comparaisons avec d'autres résultats

Dans le cas des alliages Pd-Fe nous avons trouvé $S = 7/2$ à partir de l'entropie $\mathcal{S} = NKc \text{ Log } (2S + 1)$.

Le tableau (5) donne l'entropie S mesurée pour deux échantillons :

CONCENTRATION (% at)	ENTROPIE mJ/mole K
0.1146	20 ± 1
0.0680	12 ± 1

La valeur $S = 7/2$ est assez proche de la valeur $S = 5$ qu'on déduit de l'aimantation à saturation.

Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de VEAL et RAYNE qui donnent $S = 1.1 \pm 0.3$. Mais ces auteurs ont choisi une loi d'extrapolation arbitraire au-dessus de T_M.

Ils ne sont pas non plus en accord avec ceux de BOERSTEL[42] qui pour les alliages de palladium semble trouver systématiquement une valeur du Spin correspondant, non pas au moment géant déduit de l'aimantation à saturation S = 5 pour le fer, 4.5 pour le cobalt, 3.5 pour le manganèse, mais plutôt au moment de l'impureté à l'état massif : S = 1.6 pour le fer, S = 1.35 pour le cobalt, S = 2.35 pour le manganèse.

Nous reviendrons sur ce point par la suite, mais il faut souligner auparavant que la détermination du spin par l'entropie nécessite une grande précision dans la mesure de ΔC_p (T) surtout au-dessus de T_M. Une faible erreur peut entraîner d'importants écarts sur le spin ; ainsi pour l'échantillon Pd-Fe 0.115 % que nous avons mesuré, une sous-estimation de l'entropie de seulement 10 % fait passer le spin de 3.0 à 3. Il est donc probable que l'écart observé entre le spin déduit de l'entropie et le spin déduit de l'aimantation à saturation est dû principalement au fait qu'on ne connaît pas exactement la loi qui décrit la chaleur spécifique bien au-dessus de T_M et aussi à très basses températures.

Ainsi, l'extrapolation en $1/T^2$ à haute température proposée par BOERSTEL[42] conduit à une valeur du spin trop petite : en effet, par cette méthode nous avons trouvé pour l'échantillon de concentration 0.1146 % at S = (15.3 $\pm$ 0.4) mJ soit 2.0 $\pm$ 0.2 au lieu de S = 7/2. De plus, ce type d'extrapolation contredit l'expérience puisque nous avons mis en évidence un terme en 1/T au-dessus de T_M à partir de nos résultats et de ceux de VEAL et RAYNE.

Pour mettre en accord les faibles valeurs de S déduites de l'entropie et les fortes valeurs déduites de l'aimantation à saturation, certains auteurs[42, 54] ont suggéré que le moment moyen $\bar{\mu}$ est égal à $g\mu_B J$ où J est le spin de l'ion libre (J = 3/2 pour le fer et le cobalt , 5/2 pour le manganèse)et g un g effectif supérieur à 2. Nous verrons plus loin en effet que les courbes d'aimantation σ (h,T) portées dans le diagramme σ/σ_s en fonction de h'/T (σ_s est l'aimantation à saturation et h' = hext + $\lambda\sigma$ où λ est le coefficient de champ moléculaire) se superposent sur une courbe unique qui n'est pas exactement la loi de BRILLOUIN pour S = 5.

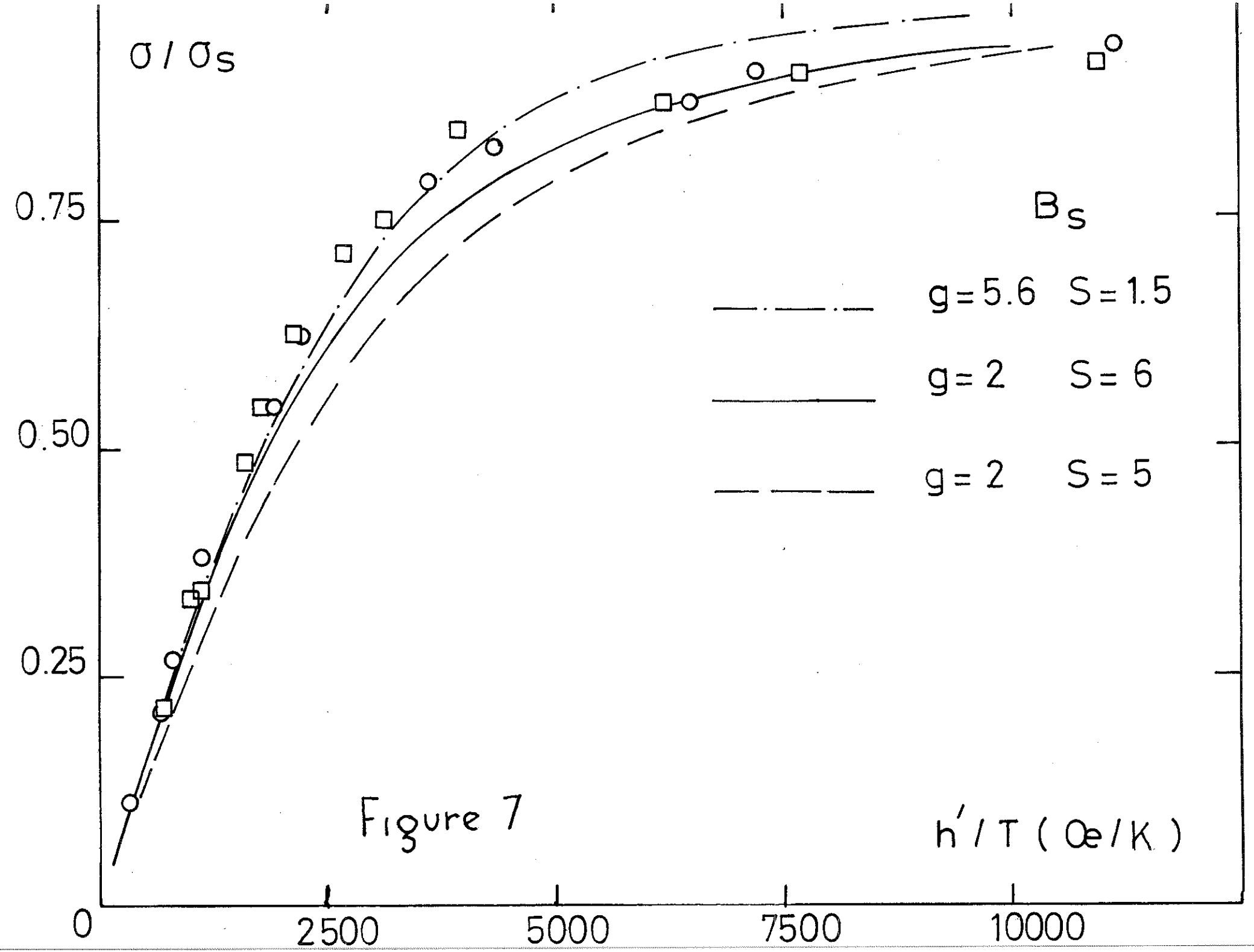

σ / σs
0.75
0.50
0.25
0
2500
5000
7500
10000
Bs
g = 5.6 S = 1.5
g = 2 S = 6
g = 2 S = 5
h' / T (Oe / K)

Figure 7

052 113654 8

Sur la figure (7) nous avons porté la courbe σ/σ_0 en fonction de h'/T pour l'échantillon Pd-Fe 69 ppm entre 1 et 4K. On voit qu'en faibles champs (h'/T < 2000), les lois de BRILLOUIN g = 5.6 S = 1.5 et g = 2 S = 6 décrivent l'une et l'autre aussi bien l'aimantation mesurée. Par contre dans les grands champs (h'/T > 5000) c'est la loi de BRILLOUIN g = 2 S = 5 qui semble donner le meilleur accord.

Cet effet avait d'ailleurs déjà été observé par MANUEL et Mc DOUGALD [32] qui ont représenté l'aimantation par une combinaison linéaire de fonctions de BRILLOUIN de Spin S, 2S etc... entre 1 et 4K.

Il est donc clair qu'on peut représenter l'aimantation aussi bien par des lois de BRILLOUIN avec g = 2 que par des lois avec g > 2 dans une gamme réduite de champ.

Cependant, les fortes valeurs de g nécessaires pour obtenir l'accord avec l'expérience [54] (g = 5.6 pour Pd-Co) semblent peu raisonnables. Les mesures de résonance ferromagnétiques de BAGGULEY et al [55] conduisent à g = 2.

L'hypothèse d'un g effectif supérieur à 2 a été reprise par les mêmes auteurs [42, 54] pour calculer la chaleur spécifique sous champ des alliages Pd-Mn dans le cadre d'un modèle de champ moléculaire moyen. Ce modèle conduit à une anomalie de type SCHOTTKY dont la température du maximum T_M est telle que

$$T_M = T_{M_0} + q \cdot h$$

où T_{Mo} est la température du maximum de l'anomalie en champ nul. En réalité, q dépend à la fois de S et g : il est proportionnel à g et c'est une fonction croissante de S. La connaissance de la valeur expérimentale de ce coefficient ne suffit donc pas pour déterminer séparément S et g. NIEUWENHUYS et al [54] en choisissant une faible valeur de S, dans le cas des alliages Pd-Mn, (S = 5/2) trouvent une forte valeur de g : g = 2.9. Cependant, si on choisit S = 4 on trouve à partir de la même valeur expérimentale de q ; g = 2.1.

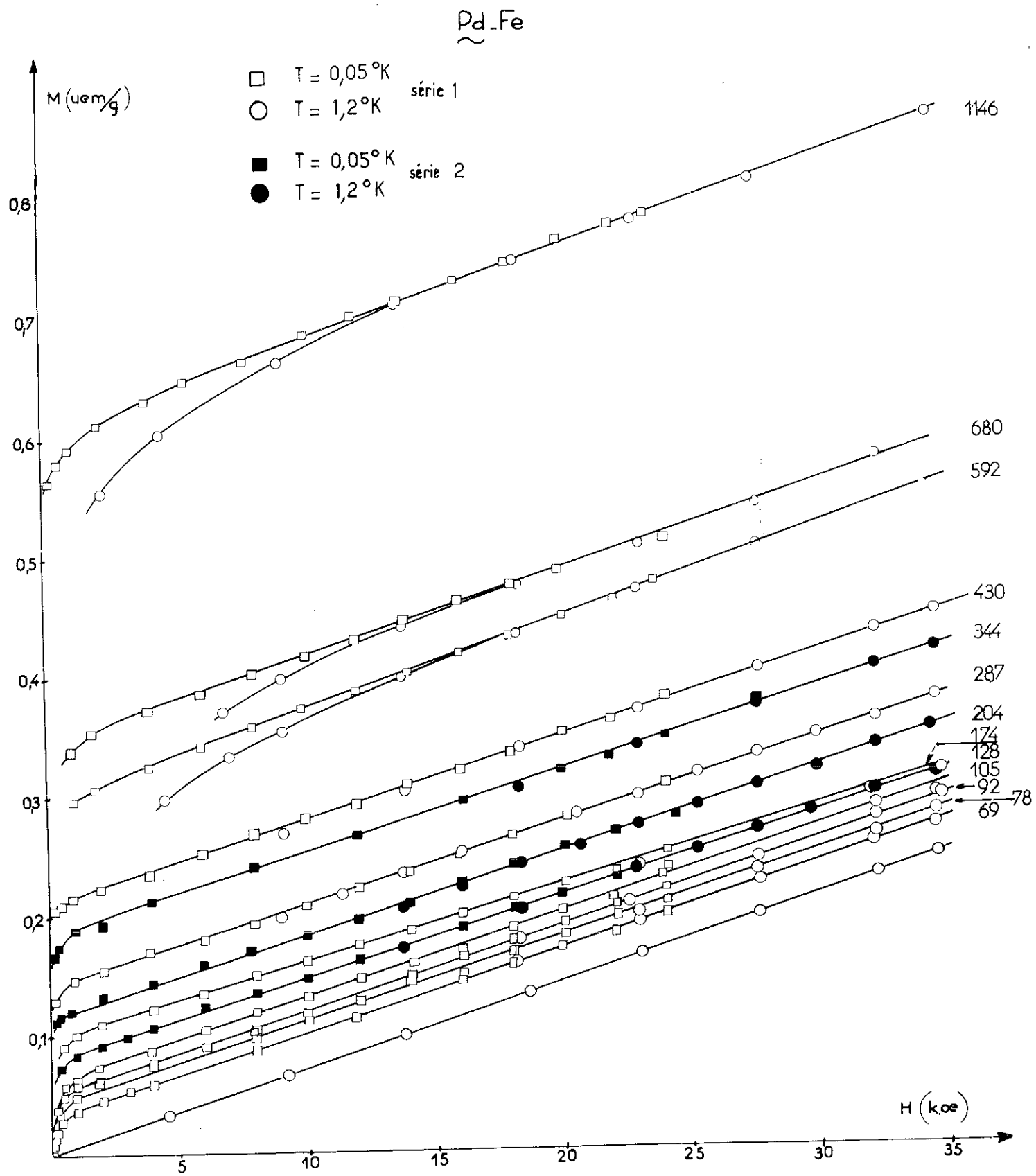

Pd_Fe
M (uem/g)
□ T = 0,05 °K
○ T = 1,2 °K
série 1
■ T = 0,05° K
● T = 1,2 °K
série 2
1146
680
592
430
344
287
204
174
128
105
92
78
69
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
H (k.oe)
5
10
15
20
25
30
35

Figure 8

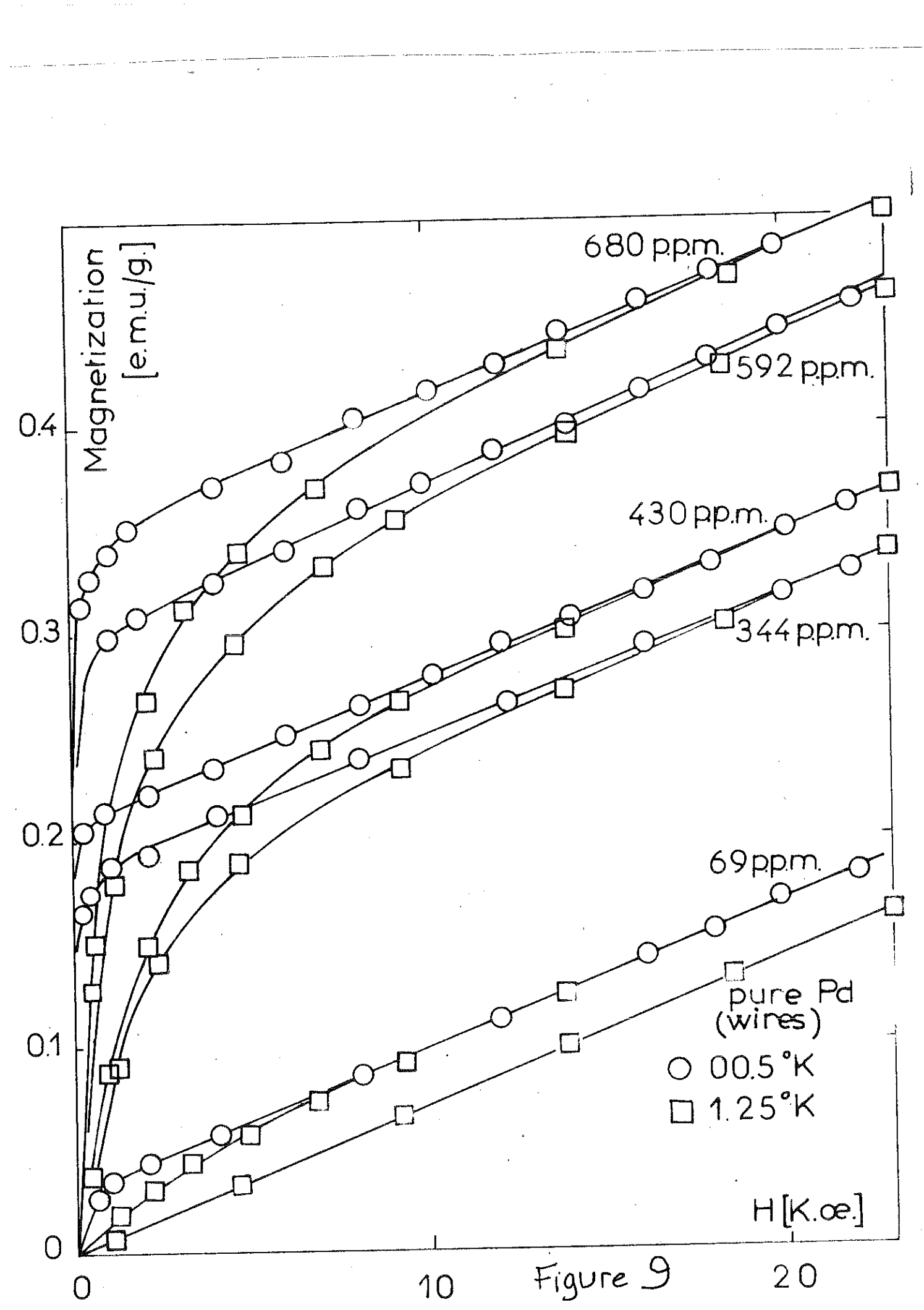

Magnetization [e.m.u./g.]
680 p.p.m.
592 p.p.m.
430 p.p.m.
344 p.p.m.
69 p.p.m.
pure Pd (wires)
○ 00.5 °K
□ 1.25 °K
H [K.oe.]
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0
10
20

Figure 9

On remarque que dans l'un et l'autre cas, le produit gS est en bon accord avec le moment moyen mesuré $\bar{\mu} \simeq 7.5 \mu_B$.

Nous pensons donc que ni l'analyse des courbes d'aimantation ni l'analyse de l'anomalie de chaleur spécifique ne permettent de conclure à l'existence de fortes valeurs de g. Il est probable, comme nous l'avons déjà dit que le désaccord entre la valeur du Spin déduite de l'entropie et celle déduite de l'aimantation soit dû en fait à ce qu'on ne connait pas, la loi de variation de ΔC_p (T) à $T >> T_M$ et aussi $T << T_M$.

b) Cas des alliages de métaux nobles

Dans le cas des alliages de Mn dissous dans Au, Ag ou Cu on trouve une entropie trop grande en utilisant les valeurs de $\Delta C_p/T$ à $T << T_M$ citées en références [58, 61, 66]. En réalité ces valeurs sont sans doute trop grandes car comme le montrent des mesures récentes sur Cu-Mn [65] en dessus de 1K, $\Delta C_p/T$ décroit régulièrement de 3.7 mJ/mole à 2mJ/mole quand la température décroît. Ceci explique probablement pourquoi l'entropie calculée est trop grande.

2. L'aimantation et la susceptibilité

Les figures (8) et (9) montrent les courbes d'aimantation de quelques échantillons à 1.2 et 0.05 K dans 35 kOe. La susceptibilité du palladium χ Pd a été mesurée entre 0.05 et 4K sur des fils de palladium tels qu'ils sont fournis par le fabricant. Le métal d'origine contient 2 à 3 ppm de fer. Elle est indépendante de la température entre 0.05 et 4K dans la limite de précision de nos mesures.

Nous avons trouvé :

$$\chi \text{ Pd} = (6.95 \pm 0.05)\ 10^{-6} \text{ uem/ g. Oe.}$$

Des courbes d'aimantation on déduit l'aimantation à saturation σ_s par extrapolation de la partie linéaire en grands champs, correspondant à la susceptibilité paramagnétique χ_F fig (8) et (9).

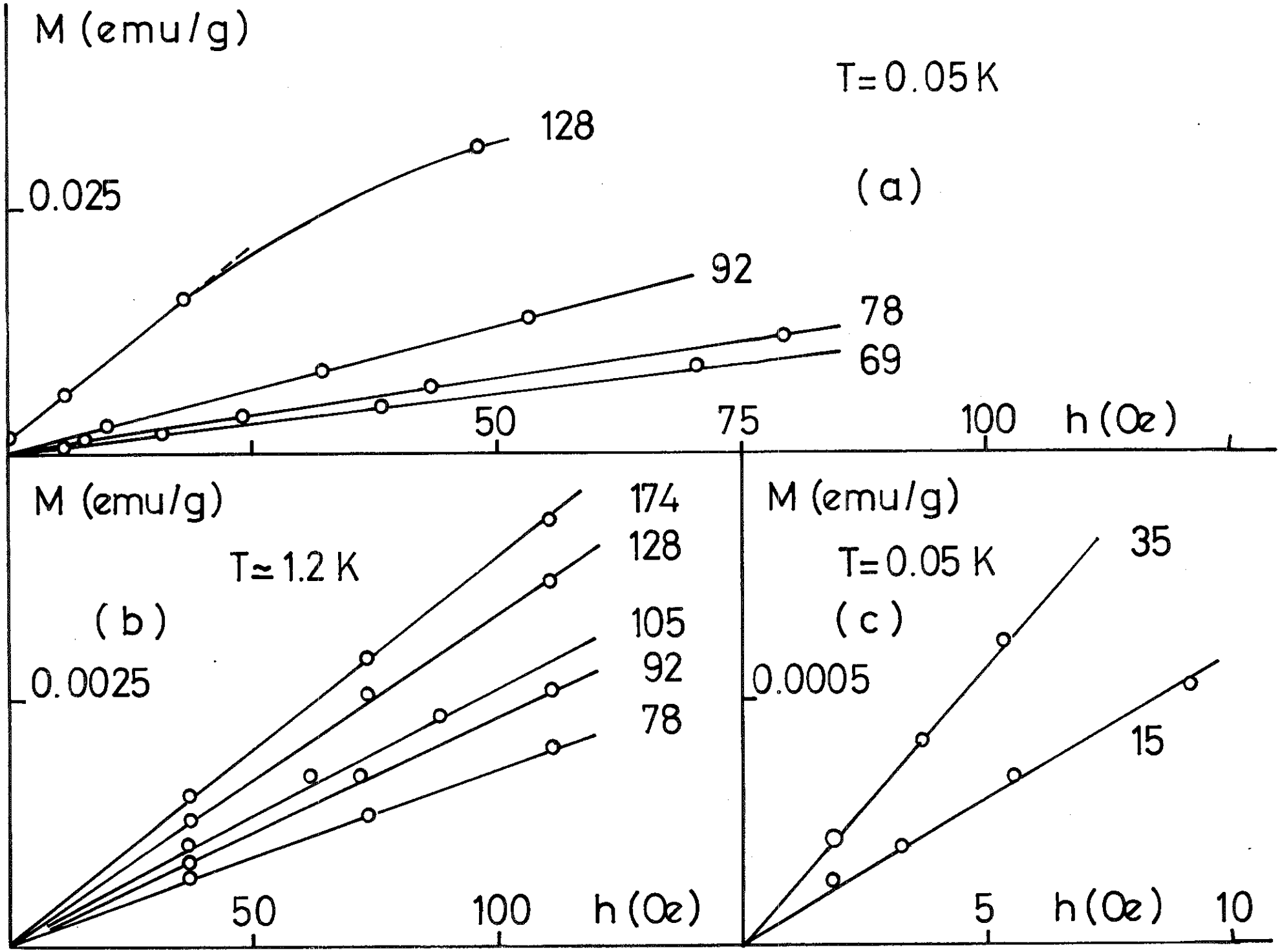

M (emu/g)
T= 0.05 K
128
0.025
(a)
92
78
69
50
75
100
h (Oe)
M (emu/g)
T≃ 1.2 K
(b)
0.0025
174
128
105
92
78
50
100
h (Oe)
M (emu/g)
T= 0.05 K
(c)
35
0.0005
15
5
h (Oe)
10

Figure 10

TABLEAU 6

CONCENTRATION (PPM AT.)	σ_S (UEM / G)	μ (μ_B)
69	0.030 ± 0.002	8.3
78	0.040 ± 0.002	9.8
92	0.050 ± 0.002	10.3
105	0.063 ± 0.003	11.4
128	0.077 ± 0.003	11.4
174	0.097 ± 0.003	10.6
204	0.113 ± 0.003	10.5
287	0.142 ± 0.003	9.5
344	0.184 ± 0.003	10.2
430	0.210 ± 0.003	9.3
592	0.302 ± 0.005	9.7
680	0.348 ± 0.005	9.8
1146	0.615 ± 0.009	10.2
1650	0.900 ± 0.011	10.4
2400	1.255 ± 0.012	10.0
3500	1.770 ± 0.012	9.6
5000	2.420 ± 0.013	9.2
1%	4.409 ± 0.001	8.4
5%	17.40 ± 0.01	6.41
10%	27.51 ± 0.01	5.00
15%	35.96 ± 0.01	4.24

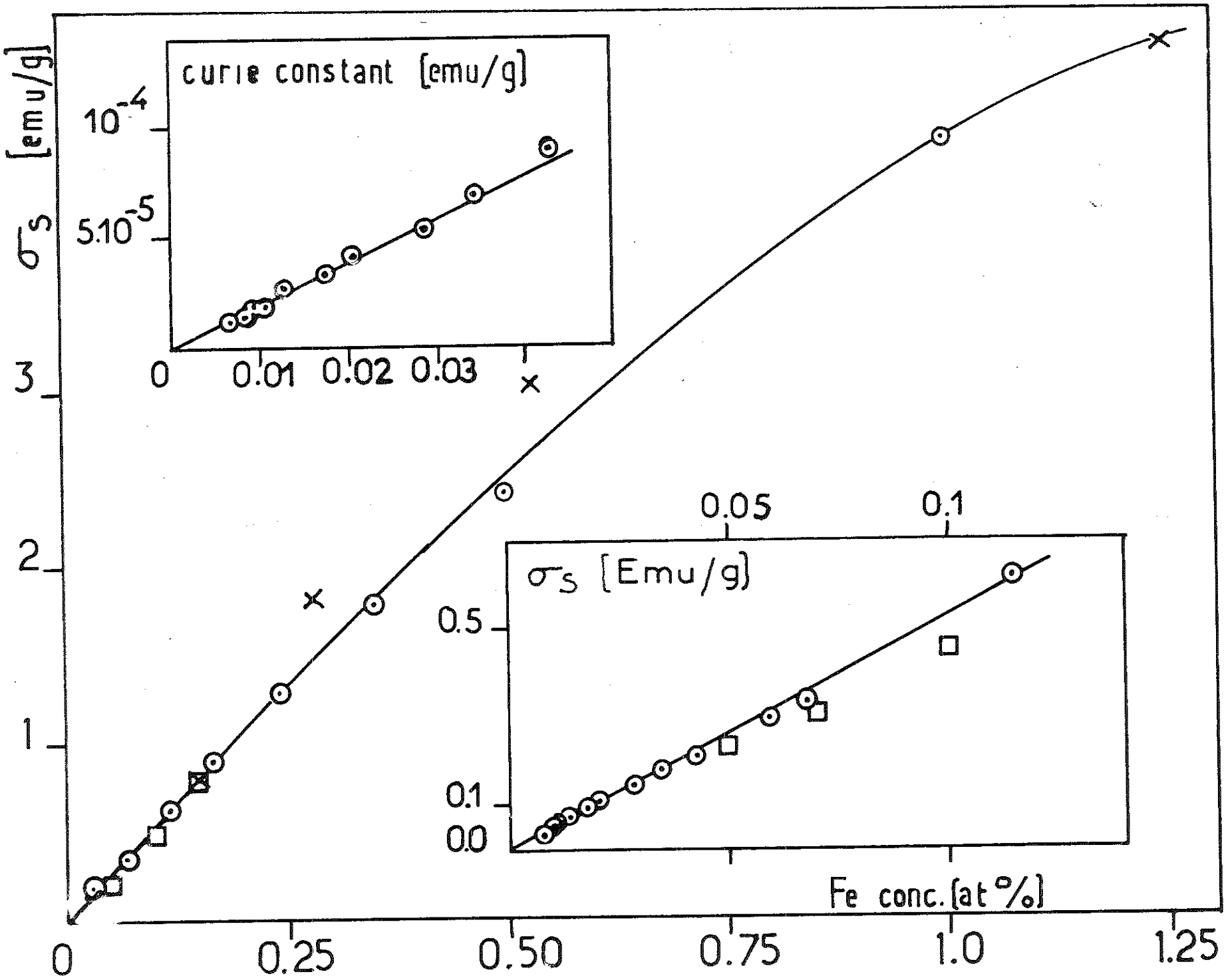

curie constant [emu/g]
10^{-4}
5.10^{-5}
0
0.01
0.02
0.03
σ_s [emu/g]
3
2
1
0
0.25
0.50
0.75
1.0
1.25
0.05
0.1
σ_s [Emu/g]
0.5
0.1
0.0
Fe conc. [at %]

Figure 11

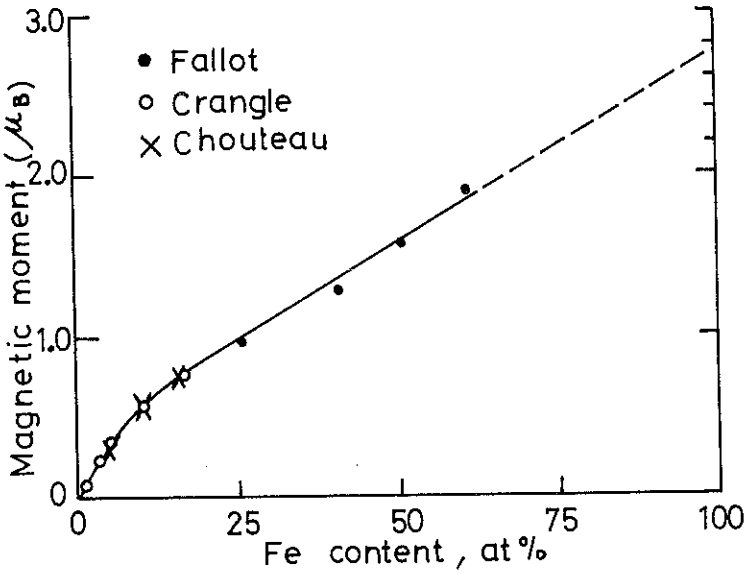

3.0
2.0
1.0
0
Magnetic moment (μ_B)
• Fallot
o Crangle
× Chouteau
0
25
50
75
100
Fe content , at %

Figure 12

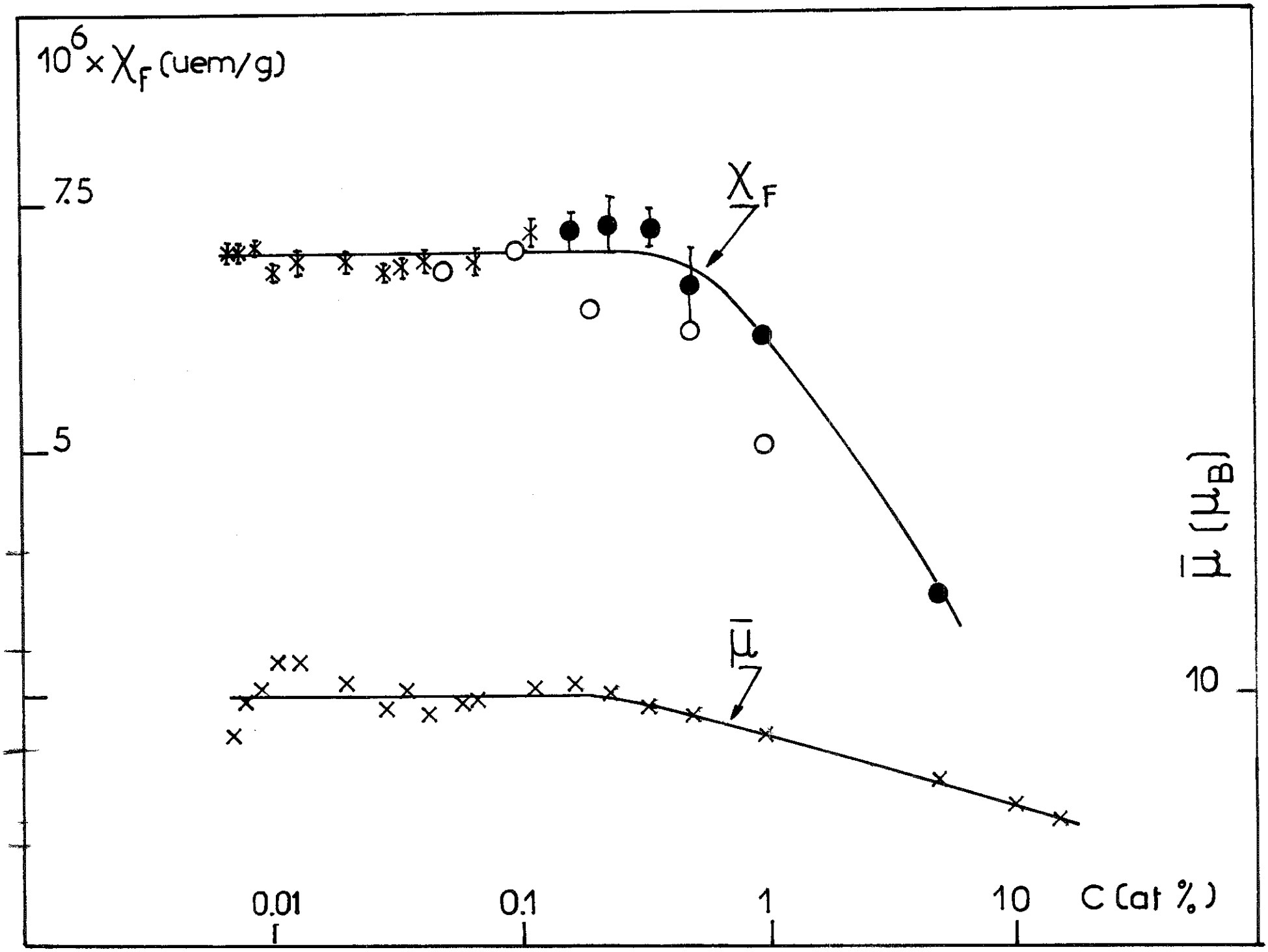


Figure 13

De plus, en faibles champs (h < 200 Oe) l'aimantation peut s'écrire sous la forme

$$m(h,T) = \chi_i(T) \cdot h + \sigma_R(T)$$

où $\chi_i(T)$ est la susceptibilité initiale et $\sigma_R(T)$, l'aimantation rémanente (figure 10). L'étude de χ_i en fonction de la température donne des renseignements sur l'ordre magnétique et permet de déterminer la constante de CURIE C, le moment effectif μ eff, les températures de CURIE ferromagnétique T_c et paramagnétique Θ. A très basse température, quand l'aimantation n'est pas proportionnelle au champ, même en faible champ, on détermine χ_i par le critère d'ARROTT [52]. On a vérifié dans un cas où χ_i pouvait être déterminée directement par la pente m/h (aimantation proportionnelle au champ) que le critère d'ARROT appliqué dans une région de champ plus grande conduit bien au même résultat.

Les figures précédentes montrent bien l'intérêt des mesures à très basse température. A 0.05K la contribution à l'aimantation des impuretés de fer est saturée dans un champ inférieur à 1000 Oe. On peut donc déterminer σ_S et χ_F avec une précision bien meilleure qu'à partir des mesures faites à plus haute température.

2.1. L'aimantation à saturation

Le tableau (6) donne les valeurs de l'aimantation à saturation σ_S et du moment moyen $\bar{\mu}$ qu'on en déduit à 0.05K pour les concentrations inférieures à 0.1146 % at et à 1.2K pour les autres. Jusqu'à 0.3 % at environ σ_S est proportionnelle à la concentration est correspond à

$$\bar{\mu} \simeq 10 \mu_B$$

Ces résultats sont à peu près en accord avec ceux de CRANGLE [2] [3] et de MANUEL et Mc DOUGALD [32] fig (11.12); MANUEL et al trouvent $\bar{\mu} \simeq 9 \mu_B$ valeur un peu plus faible que la nôtre, en utilisant la concentration nominale et non la concentration réelle de leurs échantillons.

Contrairement à CRANGLE [3] nous ne trouvons pas de maximum du moment moyen $\bar{\mu}$ vers 0.3 %. Il a déduit l'aimantation à saturation en extrapolant la courbe $\sigma(T^2)$ à $T^2 = 0$. Mais il a travaillé dans des conditions analogues à celles de MANUEL et Mc DOUGALD [32] ($T > 1.5K$ et $h \lesssim 20$ kOe) conditions qui ne permettent pas d'obtenir la saturation de l'aimantation aux faibles concentrations avec précision. Au-dessus de 0.3 % l'aimantation à saturation n'est plus proportionnelle à la concentration. Elle varie moins vite. En effet à 0.3 % la distance moyenne entre impuretés est égale à 9.4 Å et les sphères de polarisation centrées sur les impuretés sont donc largement superposées. Les atomes de palladium communs à deux ou plusieurs sphères de polarisation ont tendance à se saturer sous l'effet du champ moléculaire créé par les atomes de fer environnants et l'aimantation à saturation croît donc moins vite quand la concentration en fer augmente.

2.2. La susceptibilité paramagnétique

La susceptibilité paramagnétique χ_F reste constante et égale à celle du palladium en dessous de 0.3 %. Au-dessus de cette concentration elle décroît. En effet, le moment induit sur les atomes de palladium doit atteindre en certains sites des valeurs représentant une large fraction du moment à saturation ($0.35\mu_B$) ils ont donc une susceptibilité très petite. Cet effet tend à faire diminuer la susceptibilité. La figure (13) montre bien que χ_F et $\bar{\mu}$ diminuent dans la même région de concentration. Des résultats semblables obtenus à 4K dans 150 kOe par BUCKNICK [30] sont reportés sur la même figure. On sait que le moment $\bar{\mu}$ est lié à la susceptibilité de la matrice [10, 8, 16] et qu'il est d'autant plus grand que celle-ci est plus grande. Nous avons porté sur la figure (14) la quantité $\bar{\mu}/\mu_o$ en fonction de la susceptibilité de la matrice, $\bar{\mu}$ est le moment géant mesuré et μ_o le moment porté par l'impureté elle-même, ici le fer, dans la matrice considérée. Les expériences de diffraction neutroniques donnent $\mu_o = (3 \pm 0.3)\ \mu_B$ pour le fer dans le palladium. Cette figure contient nos résultats obtenus à 4K dans 60 kOe avec une précision relative de l'ordre de 10^{-4} [67] pour les échantillons de Pd-Fe 1, 5, 10, 15 % at ainsi que ceux de SCHALKWICK et al [17] concernant les alliages Ni_3Ga Fe, dans lesquels chaque atome de fer est associé à un très grand moment.

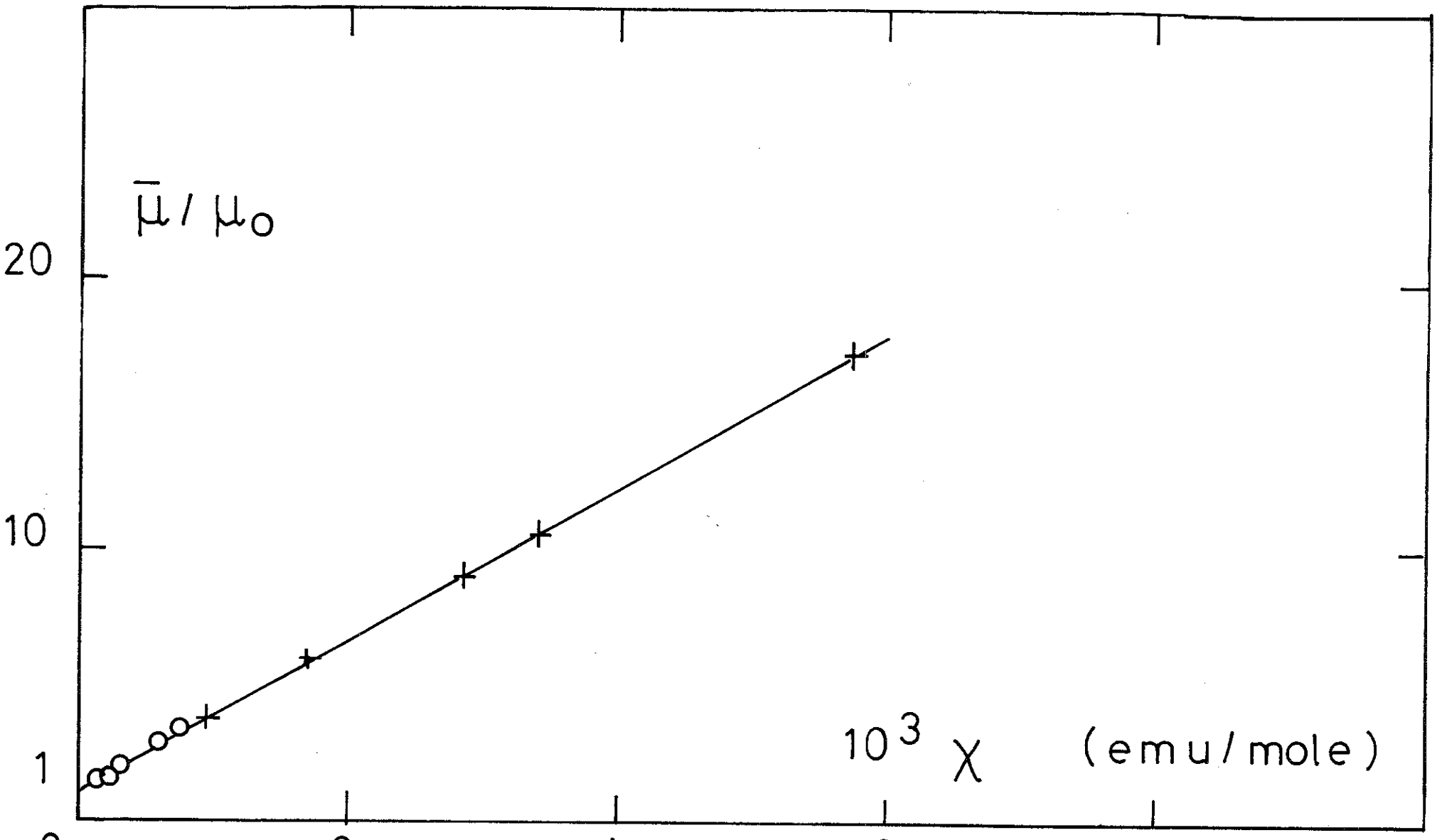


Figure 14

Pour ces alliages $\mu_o \simeq 2.2\mu_B$. On constate que la relation $\bar{\mu}/\mu_o(\chi)$ est linéaire et indépendante de la matrice au moins pour les deux systèmes considérés. Il s'agit peut-être d'une loi générale signifiant que lorsqu'on se place à suffisamment haute concentration, dans une région où les sphères de polarisation centrées sur les impuretés se superposent largement, il se produit une diminution progressive et uniforme de la susceptibilité de la matrice en présence d'impuretés magnétiques. Nous pouvons comparer la relation expérimentale à celle que donnent DONIACH et WOHLFARTH [16] :

$$\bar{\mu}/\mu_o = 1 + \left(2J/Ng^2\mu_B^2\right)\chi$$

où J est l'intégrale d'échange entre l'impureté et les électrons d de la matrice. On calcule J à partir de la pente de la droite fig (14) et on trouve J ≃ 0.19 eV valeur comparable à celle qu'avait calculé DONIACH et WOHLFARTH : J ≃ (0;15 ± 0.02) eV à partir d'autres résultats expérimentaux.

2.3. Les lois d'aimantation

Certains auteurs ont comparé l'aimantation des alliages Pd-Fe, ou le champ hyperfin dû au fer, à des lois de BRILLOUIN. Leurs résultats et les nôtres montrent que :

- les courbes d'aimantation $\sigma(h, T)$ ne se superposent pas dans un diagramme en h/T (h : champ extérieur) ;

- Si l'on introduit le coefficient de champ moléculaire $\lambda = \theta/C$ où θ est la température de CURIE paramagnétique et C la constante de CURIE, les courbes d'aimantation $\sigma(h,T)$ portées en fonction de $(h+\lambda\sigma)/T$ se superposent bien, au-dessus d'une certaine température. Ce comportement, nous le verrons par la suite, correspond à une loi de CURIE-WEISS pour la susceptibilité initiale. Il est à noter que la courbe unique obtenue n'est pas une loi de BRILLOUIN. En grands champs elle est proche de la loi de BRILLOUIN pour S = 5/2 mais en faibles champs elle est au-dessus (Figure 7).

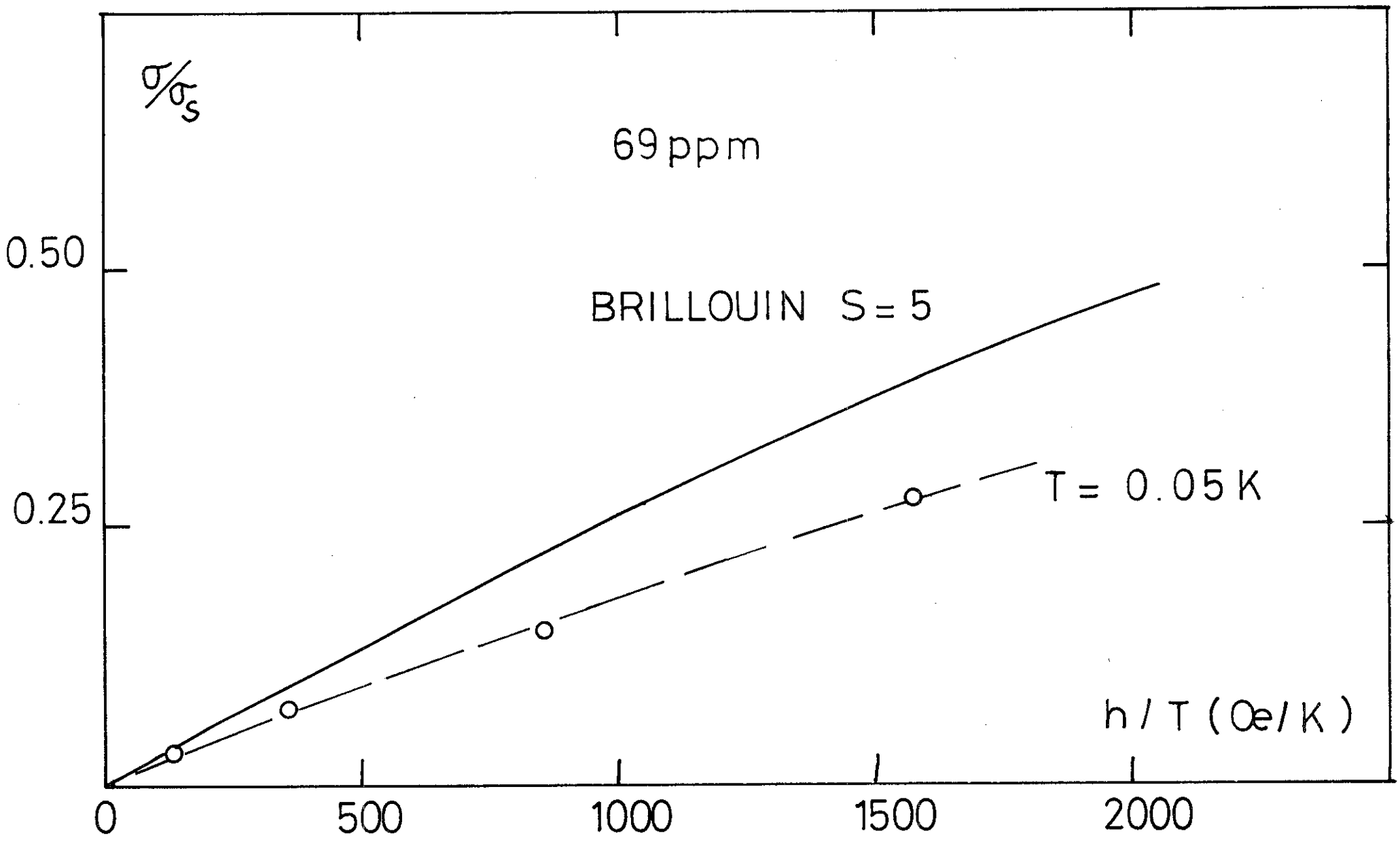

σ/σs
69 ppm
0.50
BRILLOUIN S = 5
0.25
T = 0.05 K
h / T (Oe/K)
0
500
1000
1500
2000

Figure 15

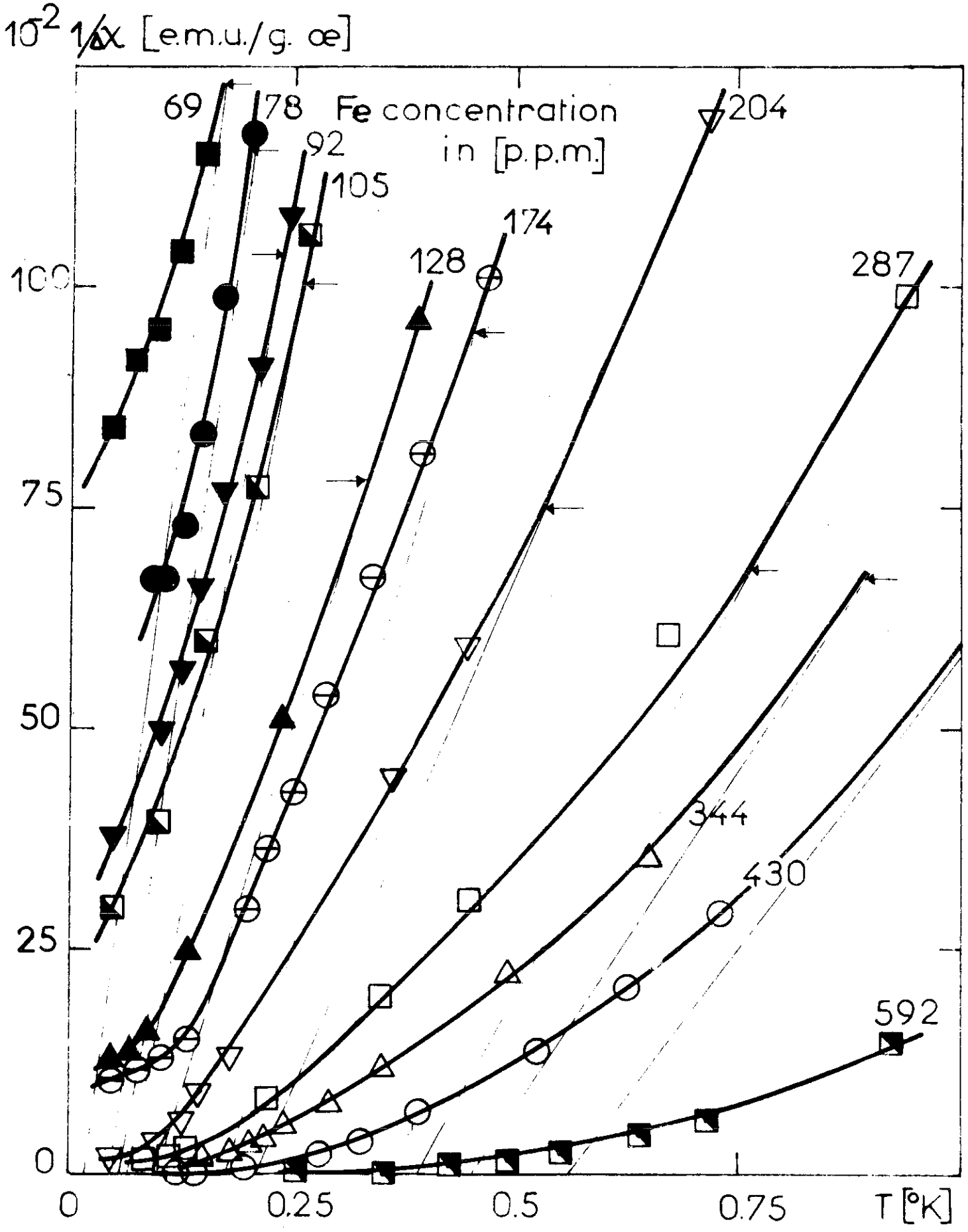

$10^2 1/\chi$ [e.m.u./g. œ]
Fe concentration in [p.p.m.]
69
78
92
105
128
174
204
287
344
430
592
100
75
50
25
0
0
0.25
0.5
0.75
T [°K]

Figure 16

Figure 17

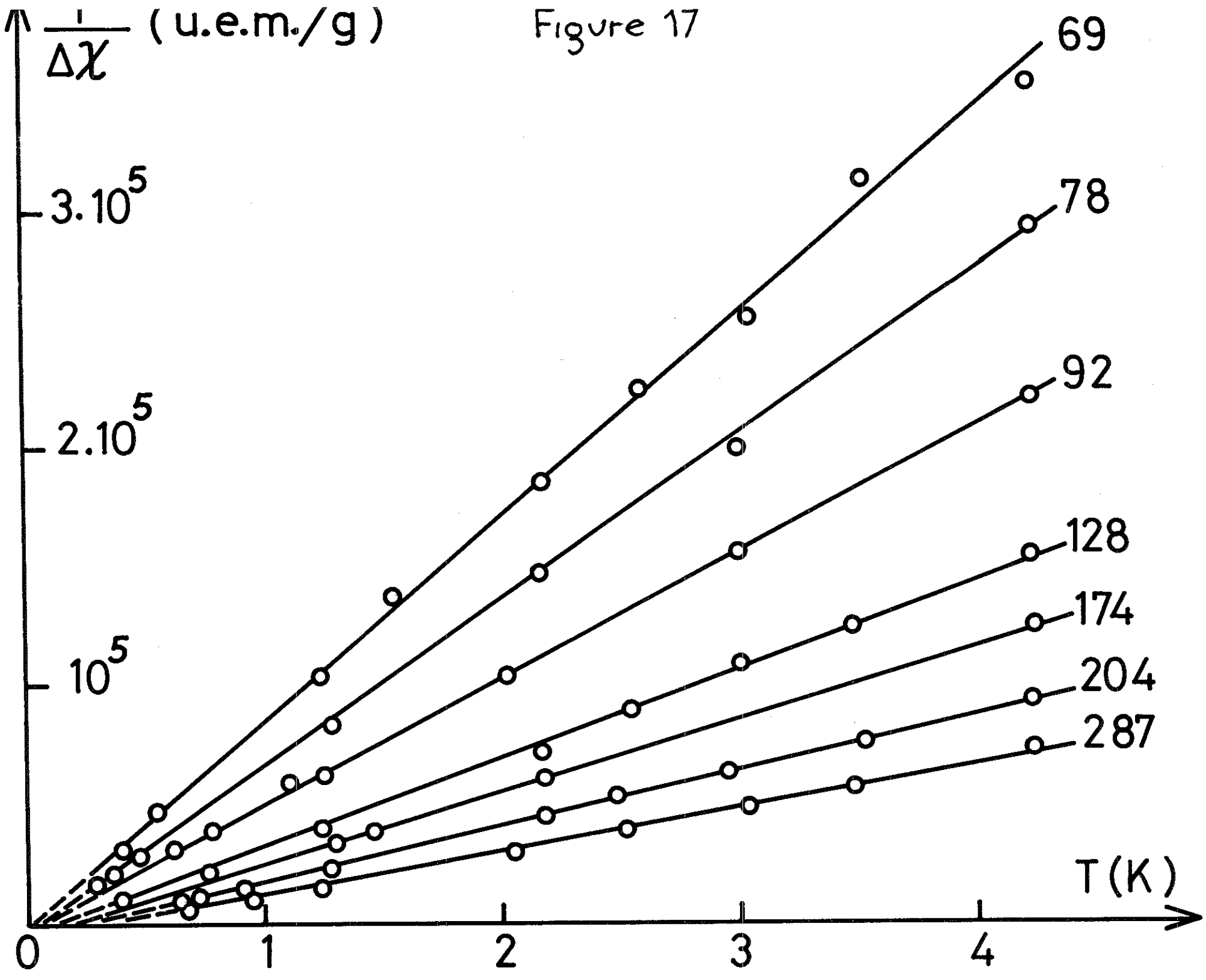

$\frac{1}{\Delta\chi}$ (u.e.m./g)
3.10^5
2.10^5
10^5
69
78
92
128
174
204
287
T(K)
0
1
2
3
4

Figure 18

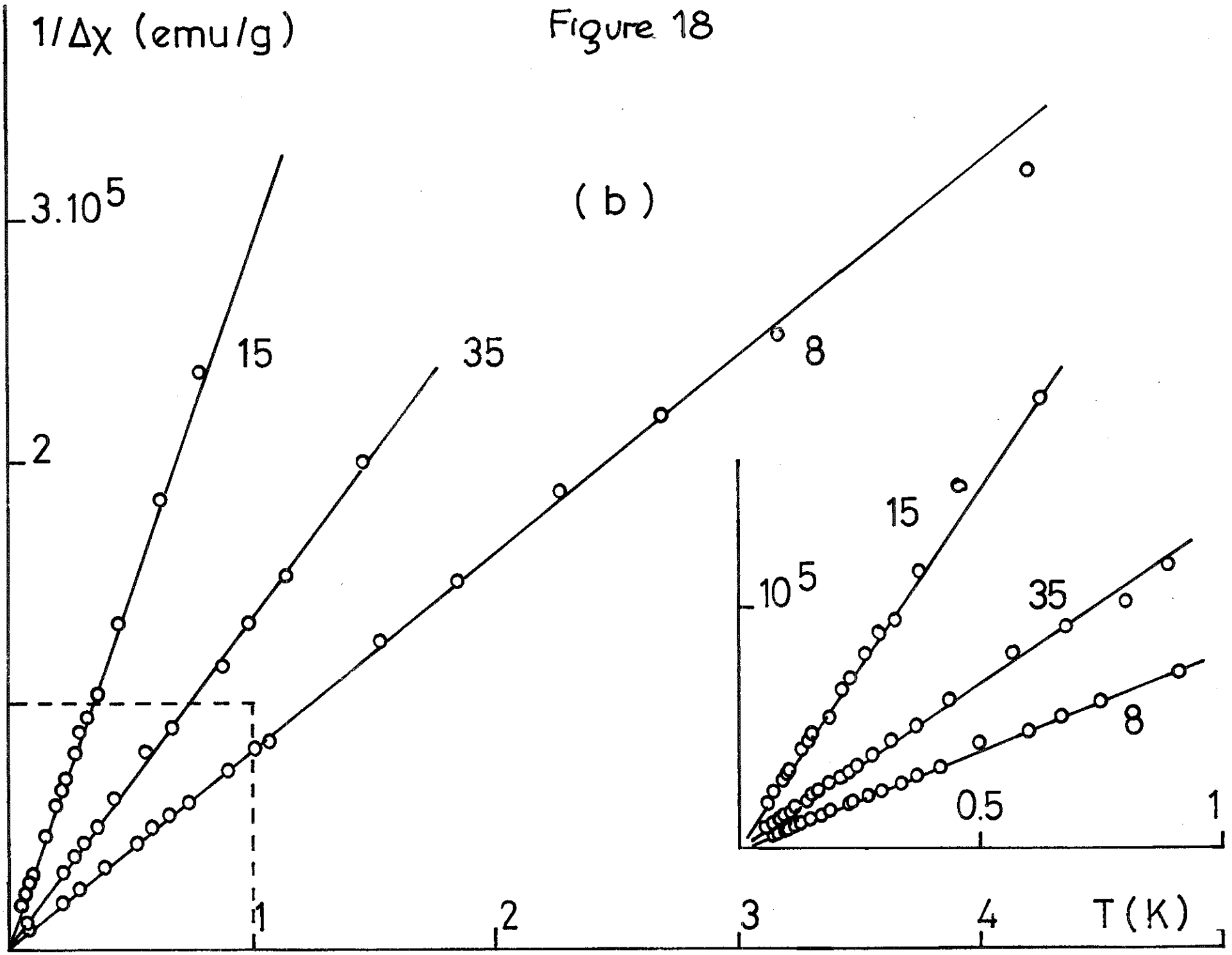
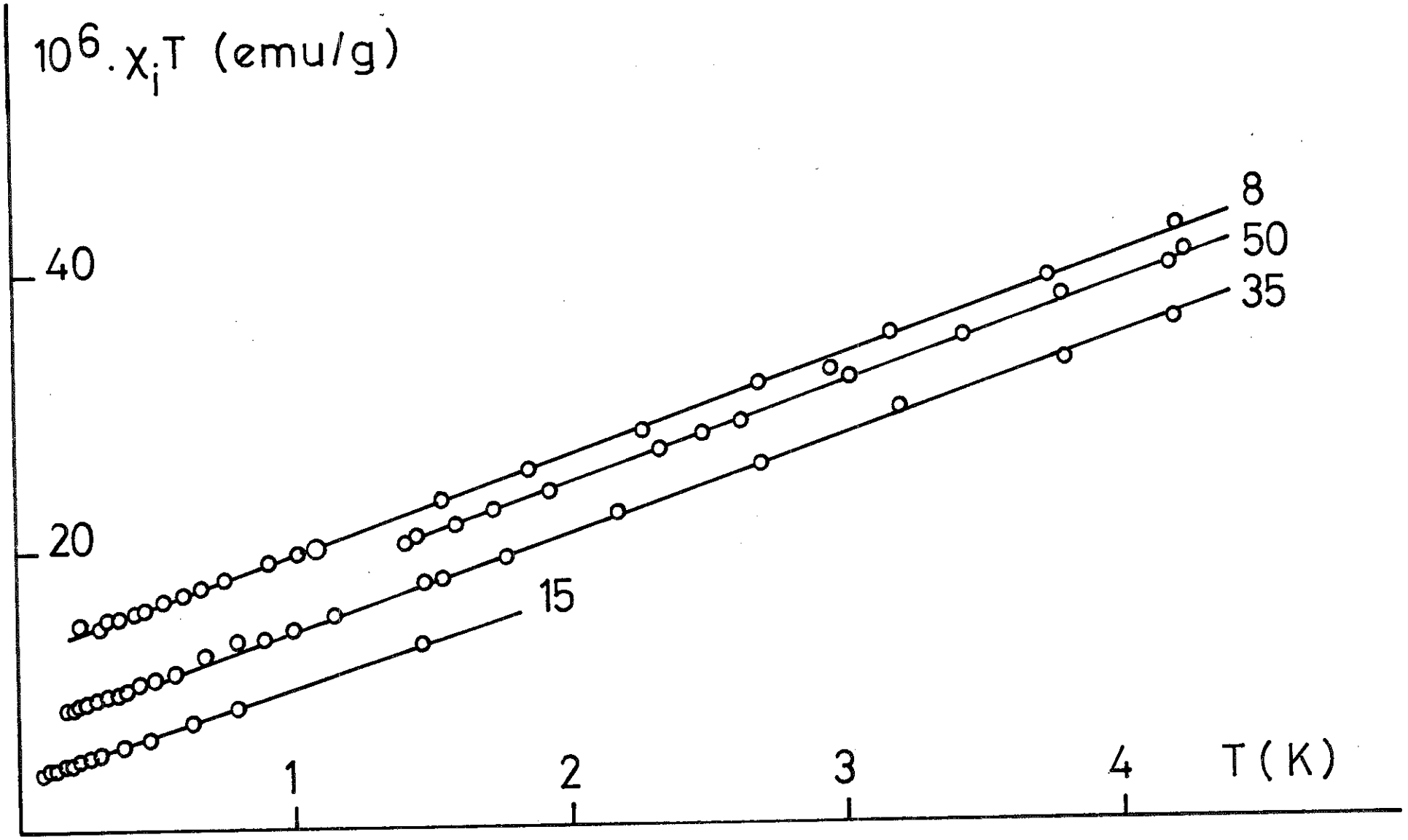


Figure 19



Enfin à basse température les courbes d'aimantation ne sont plus superposées. La figure (15) montre l'aimantation de l'alliage 69 ppm dans le diagramme σ/σ_S en fonction de h/T. On voit qu'à 0.05K l'aimantation croît beaucoup moins vite que la loi de BRILLOUIN pour S = 5 (correspondant à $\bar{\mu} = 2S = 10\mu_B$).

2.4. La susceptibilité initiale et la température de CURIE

2.4.1. Méthode de détermination de χ_i

La susceptibilité initiale χ_i a été mesurée en faibles champs, dans la région où la courbe d'aimantation est linéaire en h (h < 200 Oe). Les figures (16) et (18) montrent les courbes $1/\Delta\chi$ (T) pour tous les échantillons en dessous de 1K, ($\Delta\chi = \chi_i - \chi_{Pd}$) et entre 1 et 4K pour les concentrations inférieures à 287 ppm (Figure 17).

Pour les concentrations inférieures à 70 ppm le système de mesure a été modifié, afin d'augmenter sa sensibilité, par l'adjonction d'un amplificateur à courant continu. Pour ces échantillons, on a toujours $\chi_i \sim \chi_{Pd}$, la quantité $\Delta\chi$ est donc difficile à déterminer et nécessite une mesure précise de χ_{Pd}. Nous avons déterminé χ_{Pd} de la façon suivante : pour chaque échantillon on trace la courbe $T.\chi_i$ (T). En effet, si les échantillons suivent une loi de CURIE-WEISS avec une température de CURIE paramagnétique θ très petite, on doit avoir :

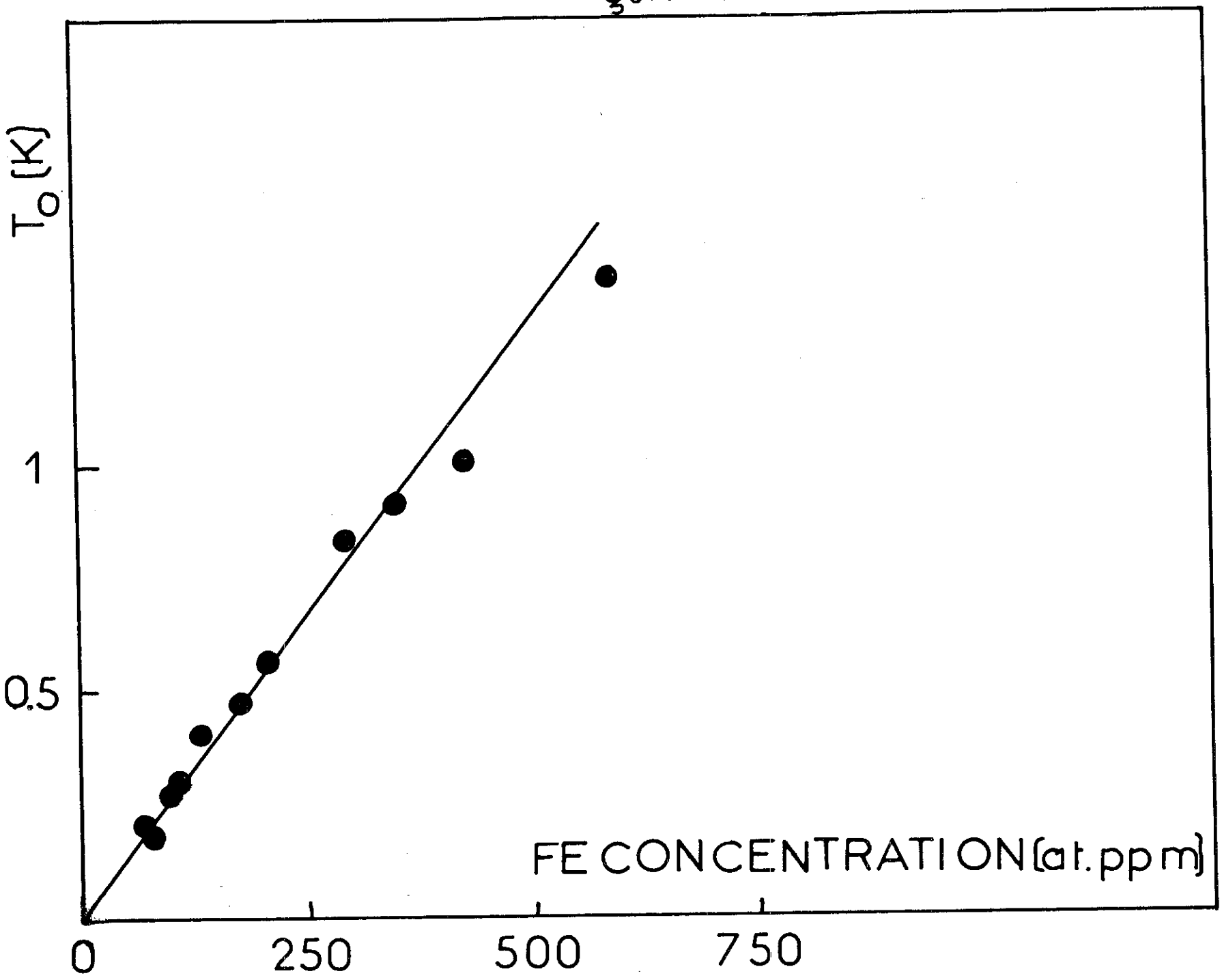
$$\chi_i = \chi_{Pd} + \frac{C}{T-\theta} \simeq \chi_{Pd} + \frac{C}{T}$$

d'où

$$\chi_i T \simeq \chi_{Pd} T + C \qquad \text{pour } T >> \theta \qquad (20)$$

Le diagramme $\chi_i \cdot T$ en fonction de la température est donc linéaire à T >> θ. L'équation (20) montre qu'on en déduit aisément χ_{Pd} et C la constante de CURIE figure (19). Pour tous les échantillons nous avons fait des mesures entre 50 mK et 4K. Pour les concentrations comprises entre 340 et 1650 ppm deux mesures à 15 et 20K ont été effectuées afin d'avoir une plus grande gamme de température pour déterminer la constante de CURIE.

Figure 20



Concentration (PPM AT.)	Constante de Curie x 10^6 (uem/g)	μ_{EFF} (μ_B)	θ (K)	T_C (K)
69	11.6 ±0.6	11.9	0.02	
78	14.2 ±0.5	12.4	0.045	
92	18.8 ±0.5	13.2	0.055	
105	19.9 ±0.5	12.7	0.065	
128	27.0 ±0.5	13.4	0.100	
174	33.1 ±0.6	12.7	0.170	
204	43.0 ±1	13.4	0.200	0.045
287	53.4 ±1	12.6	0.350	0.102
344	68.6 ±2	13.0	0.450	0.125
430	89.6 ±2	13.3	0.56	0.200
592	130 ±3	13.7	0.92	0.425
680	154 ±5	13.9	1.12	0.480
1146				1.7
1650				3.9

TABLEAU 7

On a également mesuré la susceptibilité du palladium à ces températures. Elle n'est pas très différente de sa valeur à 1K. Nous n'avons donc pas effectué la correction de moment effectif suggérée par CLOGSTON et al [18].

$$\mu(T) = \alpha \chi_{Pd}(T)$$

puisque dans notre cas $\mu(T) \simeq \mu(o)$. Cette correction est valable à haute température (T>80K) quand la variation de χ_{Pd} avec la température entraîne une variation sensible du moment effectif.

2. 4. 2. Analyse des résultats

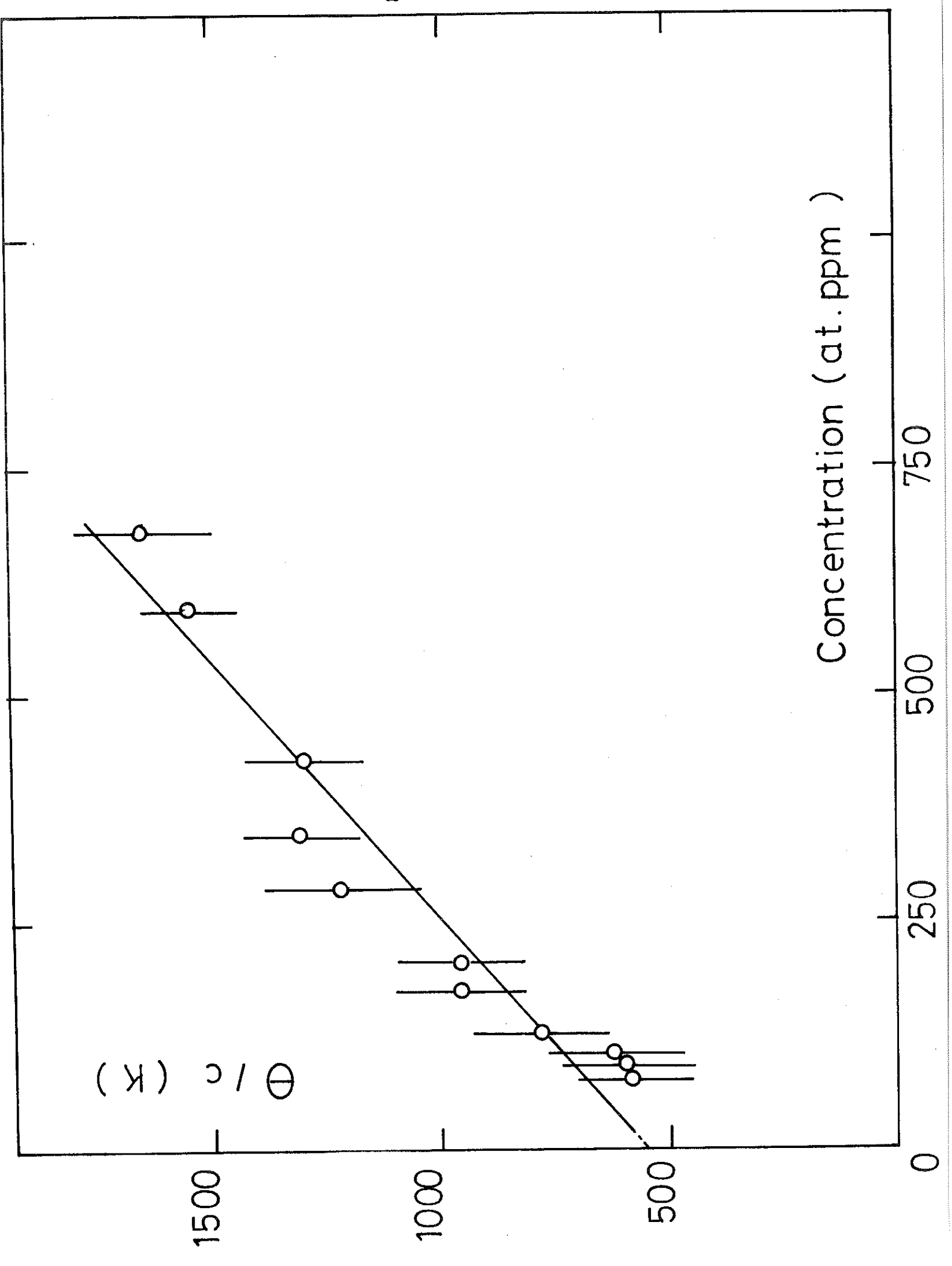
Les courbes de l'inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température fig (16, 17) font apparaître deux comportements différents en fonction de la température :

a) Au-dessus d'une température T_o proportionnelle à la concentration figure (20): $T_o = 2600\ c$, tous les alliages suivent apparemment une loi de CURIE-WEISS. On peut en déduire la constante de CURIE C, le moment effectif μ_{eff}, la température de CURIE paramagnétique θ. Le tableau(7)rassemble tous ces résultats pour les échantillons de concentration supérieure à 69 ppm at. Le tableau(8)donne les résultats pour les concentrations inférieures à 69 ppm at.

TABLEAU (8)

CONCENTRATION NOMINALE (ppm.at)	CONSTANTE DE CURIE (uem / g)
50	$10.5\ 10^{-8}$
35	$7.4\ 10^{-6}$
15	$3.4\ 10^{-6}$
8	$12.5\ 10^{-6}$

Figure 21



Les échantillons figurant dans ce tableau n'ont pas été analysés. L'échantillon de concentration nominale 8 ppm contient sans doute beaucoup plus de fer qu'il n'est indiqué. Le moment effectif μ_{eff} vaut environ 13 μ_B on en déduit avec $\mu_{eff} = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ une valeur du spin $S_{eff} \simeq 6$ alors que l'aimantation à saturation conduit à $S = 5$. La constante de CURIE est proportionnelle à la concentration en dessous de 430 ppm figure (11).

b) La température de CURIE

Comme le montre la figure (21), la température de CURIE θ peut se répresenter dans la limite de l'erreur expérimentale par une loi de la forme

$$\theta/c = \theta_0 + \theta_1 c$$

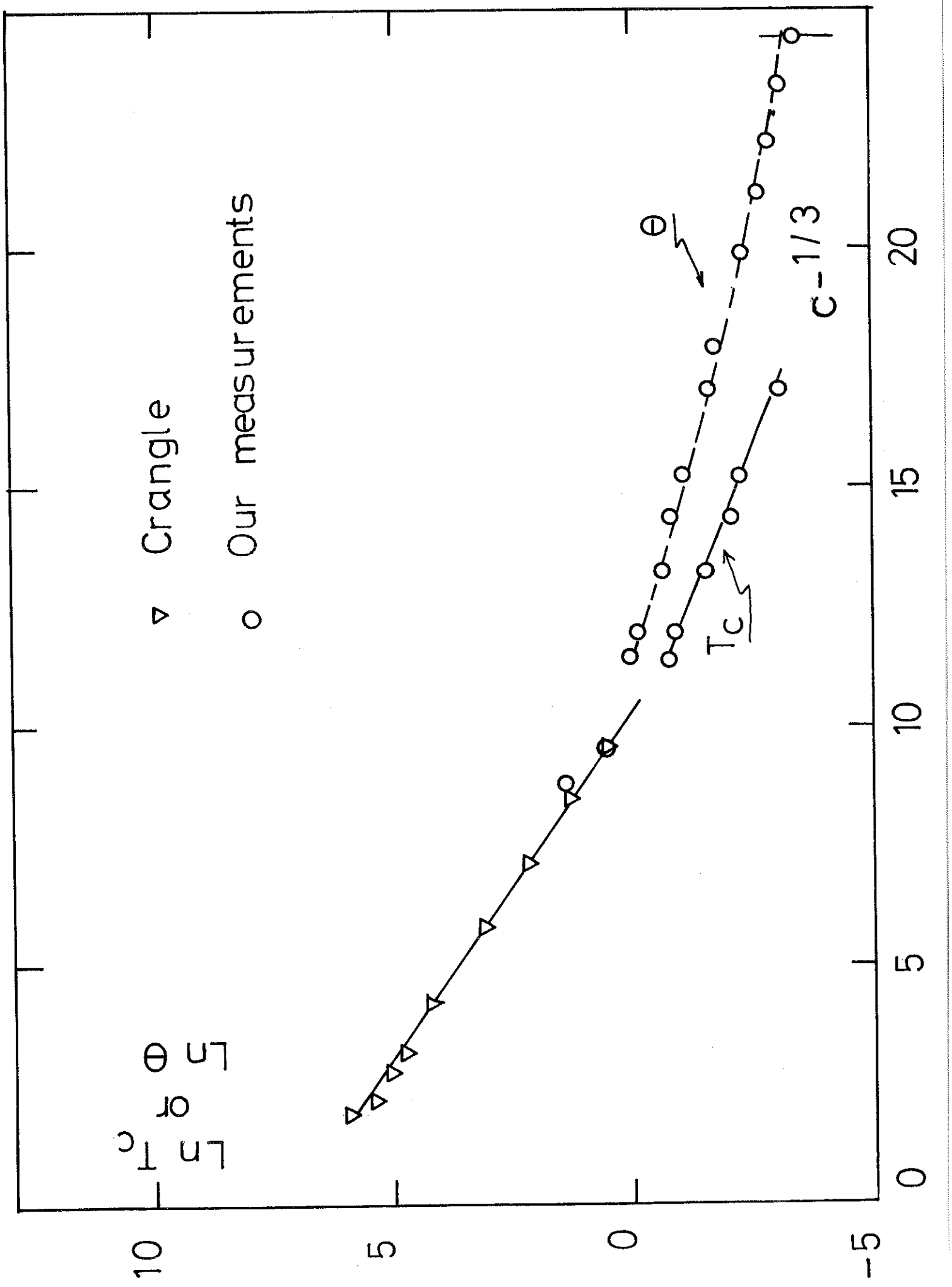
avec

$$\theta_0 \simeq 550\,K, \quad \theta_1 \simeq 1.77\,10^6\,K$$

Pour les concentrations inférieures à 50 ppm at, θ est très petite et difficile à déterminer à la fois en grandeur et en signe figure (18). Un modèle d'impuretés isolées conduit à une température de CURIE T_c proportionnelle à la concentration. Le fait que ce ne soit pas le cas semble indiquer que l'on se trouve dans une région de transition entre le ferromagnétisme et le régime de verre de spin. Il est possible qu'à des concentrations plus faibles, comme le suggère l'expression précédente, θ redevienne proportionnelle à la concentration.

Nous avons appliqué le critère d'ARROTT [52] pour déterminer la température de CURIE ferromagnétique T_c. Ce critère consiste à porter l'aimantation $\sigma(h,T)$ dans le diagramme h/σ en fonction de σ^2. Il n'est applicable que dans la région où σ est très inférieure à l'aimantation à saturation σ_s. En effet, si ce critère s'appliquait parfaitement, les courbes h/σ en fonction de σ^2 seraient des droites. Dans le cas du système Pd-Fe, ce n'est vrai que pour $\sigma << \sigma_s$. D'une façon générale, la température de CURIE T_c dépend du critère qu'on a choisi pour la déterminer : chaleur spécifique, susceptibilité, résistance [39] etc... Cependant, indépendamment de ce critère les lois de variations de T_c en fonction de la concentration sont les mêmes : linéaire en $c - c_F$ au-dessus de 0.1 % environ, quadratique en dessous dans une certaine région de concentration.

Figure 22



Crangle
Our measurements
Ln T_c or Ln Θ
Θ
T_c
$c^{-1/3}$
10
5
0
-5
0
5
10
15
20

Les valeurs de T_c sont portées dans le tableau(7).Elles ont été obtenues par interpolation. En dessous de 204 ppm T_c est inférieure à la température minimale 0.045K que l'on peut atteindre avec notre montage et nous n'avons pu la déterminer. Nos résultats sont qualitativement en accord avec ceux d'autres auteurs [30]. Récemment BOERSTEL [42] a trouvé aussi une variation en c^2 pour la température du maximum de la chaleur spécifique d'alliages Pd-Co en dessous de 0.5 % avec des valeurs comparables aux nôtres :

$$T_c = kc^2$$

Pd-Fe $\quad k = 106\ k/(\%\text{at.})^2$ par la susceptibilité

Pd-Co $\quad k = (75 \pm 2)\ K\ (\%\text{at.})^2$ par le maximum de ΔC_p (29)

On sait que le cobalt et le fer dissous dans le palladium ont des moments géants proches [3] : la différence est seulement de $1\mu_B$ et correspond à la différence des moments du fer ($\simeq 3\mu_B$) et du cobalt ($\simeq 2\mu_B$). Les expériences de LOW [20] ont montré que les sphères de polarisation centrées sur les atomes de fer ou de cobalt dans le palladium ont à peu près la même dimension. Par conséquent, on s'attend à ce que les propriétés des systèmes Pd-Fe et Pd-Co soient semblables et qu'en particulier les températures d'ordre soient proches. Récemment KORENBLIT et SHENDER [68] ont donné une expression de T_c de la forme $T_c \simeq (T_c)_o \exp(-mc^{-1/3})$ en considérant une interaction en $\frac{1}{r} e^{-qr}$ entre impuretés. La figure (22) montre la courbe Log T_c en fonction de $c^{-1/3}$. Nous avons porté les points de CRANGLE [3] pour $c > 0.1$ % et les nôtres pour 0 et T_c en dessous de 0.15 %. On voit que le diagramme n'est pas linéaire dans toute la gamme de concentration. La loi précédente semble applicable seulement pour $c \gtrsim 0.07$ %. Cela indique bien que les interactions entre impuretés n'ont pas la forme $1/r\ e^{-qr}$ à très longue distance.

La courbe en tirets tracée pour θ sur la figure (22) représente la loi déterminée précédemment: $\theta = \theta_o c + \theta_1 c^2$

c) La susceptibilité à $T < T_o$ - Interprétation

Au-dessous de T_o, la loi de CURIE-WEISS n'est pas suivie. Par analogie avec les alliages dilués de cuivre et d'or, T_o devrait être proche de la température d'ordre proportionnelle à la concentration. Cependant, pour les Pd-Fe, $\Delta\chi$ continue de croître quand T diminue et ne tend pas vers une valeur constante et indépendante de c comme dans les alliages Cu-Mn. On observe pourtant que la susceptibilité $\Delta\chi$ à $T = T_o$ (figure 16) dépend peu de la concentration. Cette température T_o semble donc bien liée à l'existence d'une interaction en $1/r^3$. Graphiquemement nous l'avons déterminée comme la température à laquelle la courbe $1/\Delta\chi$ (T) se confond avec la droite de CURIE-WEISS. C'est évidemment un critère qui donne seulement un ordre de grandeur de T_o. La figure (16) montre également que pour les concentrations supérieures à 300 ppm la susceptibilité $\Delta\chi$ devient très grande en dessous de T_o. Les valeurs de $1/\Delta\chi$ deviennent rapidement de l'ordre de grandeur du coefficient de champ démagnétisant $\mathcal{E} \simeq 33$ (pour un cylindre de longueur 20 mm et de diamètre 7 mm).

Nous n'avons pas effectué de correction de champ démagnétisant. La relation liant la susceptibilité mesurée χ_m à la susceptibilité réelle χ_r s'écrit :

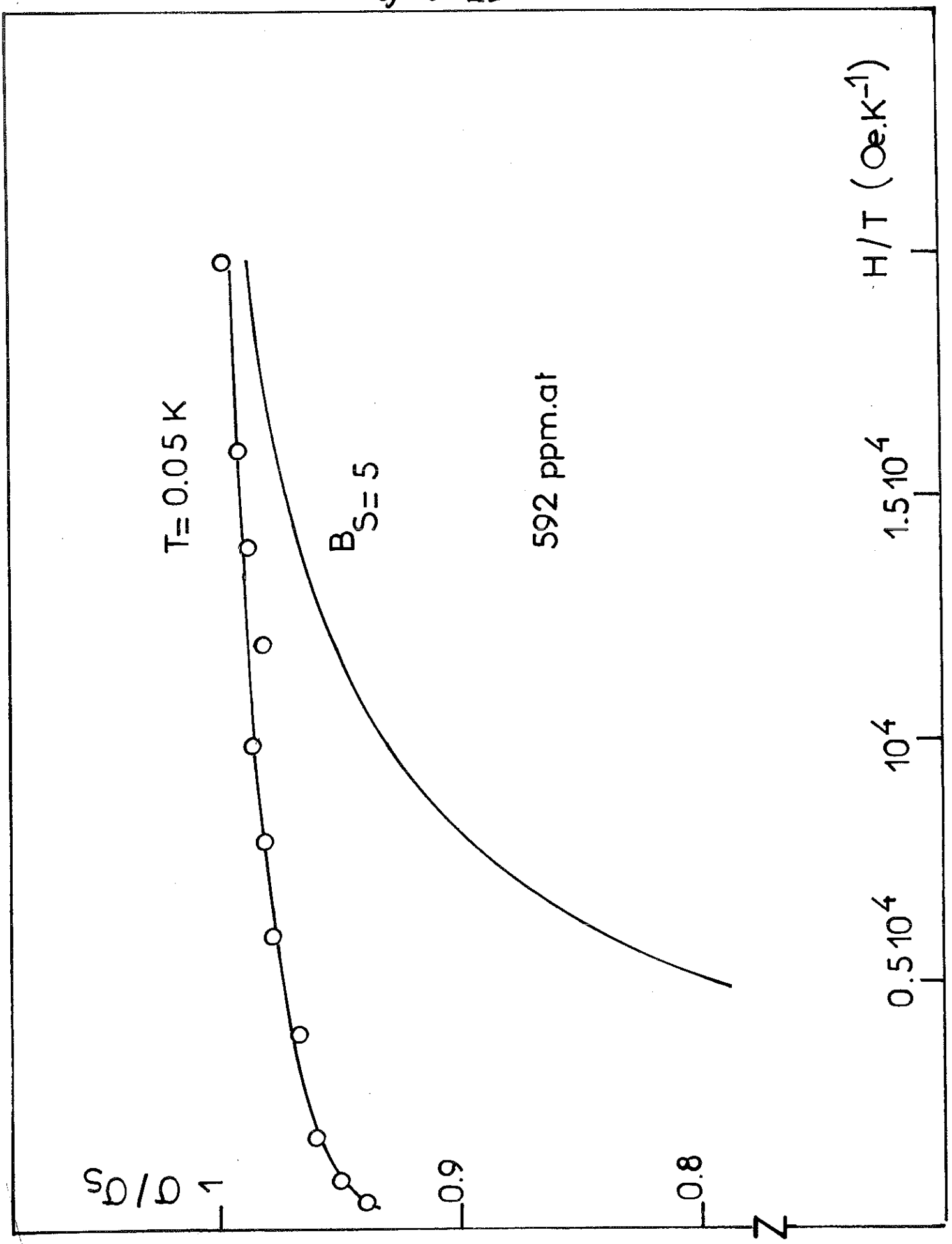
$$\frac{1}{\chi_r} = \frac{1}{\chi_m} + \mathcal{E}$$

avec $\mathcal{E} \simeq 33$, on voit sur la figure (16) que $\mathcal{E}$ peut presque toujours être négligé sauf à très basse température et pour $c \gtrsim 300$ ppm.

D'autre part, l'analyse des courbes d'aimantations à $T = 0{,}05K$ (c'est-à-dire bien en dessous de T_o) portées en fonction de $\frac{h}{T}$, révèle deux comportements différents en fonction de la concentration :

Pour c > 100 ppm at cette courbe d'aimantation est située bien-au-dessus de la loi de BRILLOUIN pour S = 5 (fig 23) alors que pour c < 100 ppm at au contraire elle passe bien en dessous de cette loi (fig 15). Cet effet montre bien l'apparition d'un couplage antiferromagnétique entre impuretés quand la concentration décroît.

Figure 23



Les mesures de chaleur spécifique ont bien mis en évidence l'existence d'interactions en $1/r^3$ dans la région où le ferromagnétisme commence à disparaître. Cependant le caractère ferromagnétique du couplage se fait encore sentir même à ces faibles concentrations car l'interaction est positive jusqu'à 15 Å au moins. C'est pourquoi contrairement au système Cu-Mn par exemple, il est beaucoup plus difficile d'observer l'ordre de verre de spin à basse température (suceptibilité indépendante de la concentration) par des mesures magnétiques : les paires et les groupes magnétiques de plus de deux atomes qui ne donnent pas de contribution à la chaleur spécifique, donnent au contraire une forte contribution à la susceptibilité.

2. 5. Application du modèle au calcul de la susceptibilité initiale

Toute l'analyse que nous venons de faire est une analyse traditionnelle dans laquelle nous avons comparé la variation de la susceptibilité avec la température à une loi de CURIE-WEISS et qui nous a permis d'étudier la constante de CURIE, le moment effectif et la température de CURIE T_c ou O. Nous allons maintenant faire une approche plus rigoureuse de la susceptibilité afin de bien mettre en évidence l'effet des interactions.

On constate que pour les alliages dont la concentration est plus faible que la concentration critique le maximum de chaleur spécifique se situe à une température bien inférieure à 0.5K. Ceci signignie que les températures d'ordre susceptibles de résulter des interactions de type RKY se situent bien en dessous de 0.5K. Les températures supérieures à 0.5K correspondent en fait à un ordre ferromagnétique. On peut donc considérer que les anomalies de chaleur spécifique des alliages les plus dilués, observées entre 0.5 et 4K loin au-dessus de leur température d'ordre correspondent en fait à des énergies de couplage ferromagnétique entre atomes de fer à courte distance de l'ordre de kT. Le champ moléculaire total qui s'exerce sur un atome isolé dans une sphère de rayon r_c ($\sim$ 15 Å) est la somme de chacun des champs moléculaires dû aux autres impuretés situées à l'intérieur de la sphère. Si l'interaction à longue distance, au-delà de r_c, est oscillante, du type RKKY, la moyenne des champs moléculaires des impuretés dans cette situation est nulle et

la susceptibilité χ_1 d'un atome isolé de spin S suit une loi de CURIE et non une loi de CURIE-WEISS :

$$\chi_1 = \frac{S(S+1)}{3kT} g^2\mu_B^2 \qquad (22)$$

On se place à suffisamment basse concentration pour que l'alliage puisse se représenter en atomes isolés et en paires. On admettra que le raisonnement précédent est valable aussi pour une paire située à l'intérieur de la sphère de rayon 15 Å. Sa susceptibilité χ_2 s'écrit donc :

$$\chi_2 = \frac{2S(2S+1)}{3kT} g^2\mu_B^2 \qquad (23)$$

Cette hypothèse est confirmée par le fait expérimental suivant : dans les alliages Cu-Mn on sait que les interactions sont oscillantes et décroissantes en $1/r^3$. Il existe une température de CURIE paramagnétique θ correspondant à un champ moléculaire moyen non nul ; θ est annulée dans les alliages Cu-Mn amorphes [69] parce que les distances entre atomes sont devenues sensiblement aléatoires. Cela signifie que θ est très sensible au caractère discontinu du réseau. Ce caractère s'atténue à longue distance ce qui entraîne que les atomes isolés dans une sphère de grand rayon r_o soient soumis à un champ moléculaire moyen nul.

Pour calculer la susceptibilité $\Delta\chi$ de l'alliage, il faut compter le nombre n_2 de paires situées à l'intérieur de toutes les sphères de rayon $r_o(T)$:

$$n_2 = \frac{16\pi}{3d^3} \cdot r_o^3(T) \cdot \frac{N_o c^2}{2} \qquad (24)$$

avec

$$r_o^3(T) = \frac{\mu\alpha}{kT} \frac{S+1}{3S} \qquad (25)$$

Dans l'hypothèse où l'alliage ne compte que des paires et des impuretés isolées ($c \ll 300$ ppm at), n_1 le nombre d'impuretés isolées est donné par :

$$n_1 = N_o c - n_2 \qquad (26)$$

On déduit finalement des équations (22) à (26)

$$\Delta\chi = (N_0 c - 2n_2)\chi_1 + n_2\chi_2 \qquad (27)$$

d'après (24) et (25) on voit que n_2 peut s'écrire :

$$n_2 = N_0 \frac{c^2}{2} \frac{K}{T}$$

avec

$$K = \frac{16\pi}{3d^3} \frac{\mu\alpha}{k} \frac{S+1}{3S} \qquad (28)$$

d'où, en remplaçant n_2 par sa valeur dans (27) :

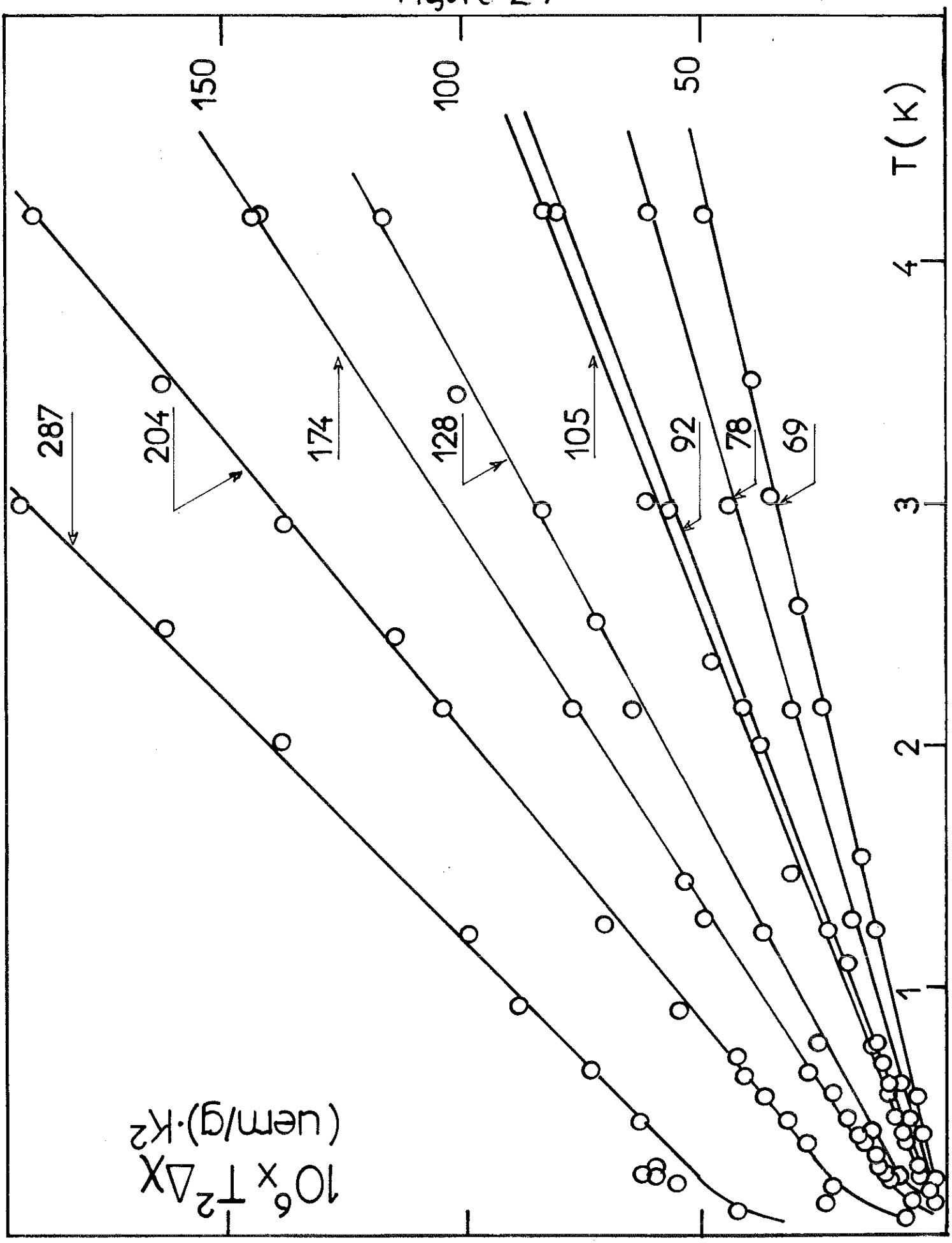
$$\Delta\chi = N_0 c \frac{S(S+1)}{3kT} g^2\mu_B^2 \left[1 + c\frac{S}{S+1}\frac{K}{T}\right]$$

Finalement, en multipliant par T^2 les deux membres de l'équation précédente, on obtient :

$$T^2\Delta\chi = N_0 c \frac{S(S+1)}{3k} g^2\mu_B^2 \left[T + \frac{KS}{S+1}\cdot c\right] \qquad (29)$$

L'équation (29) montre que les diagrammes $T^2\Delta\chi$ en fonction de T doivent être linéaires. C'est bien ce qu'on observe expérimentalement:figure (24). De plus, cette équation montre que la pente de la partie linéaire est proportionnelle à la concentration et est égale à la constante de CURIE des atomes isolés, alors que l'ordonnée à l'origine est proportionnelle au carré de la concentration. La figure (25a) montre que la pente mesurée est proportionnelle à la concentration. L'ordonnée à l'origine est bien proportionnelle à c^2 jusqu'à 105 ppm environ figure (25 b). Au-delà, il semble qu'il existe une contribution supplémentaire en c^3 probablement due aux groupes de trois atomes

Figure 24


150
100
50
T(K)
4
3
2
1
287
204
174
128
105
92
78
69
$10^6 \chi T^2 \Delta\chi$
(uem/g)·K²

dont nous n'avons pas tenu compte ; l'approximation utilisée n'étant valable que dans la région de concentration où l'alliage est bien représenté par des atomes isolés et des paires. Dans le tableau(9) nous avons porté les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine en fonction de la concentration.

TABLEAU (9)

CONCENTRATION (ppm . at)	PENTE 10^6 (uem/g)	ORDONNEE A L'ORIGINE 10^6 (uem/g)
69	11.4	0.44
78	14.4	0.96
92	18.8	1.36
105	19.6	1.49
128	26.7	5.71
174	32.5	6.98
204	41.2	15.9
287	50.2	38.7

Remarque : Nous avons observé précédemment que la susceptibilité suit apparemment une loi de CURIE-WEISS $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ pour $T > T_o$. Cette loi, pour $T >> \theta$ peut se mettre sous la forme d'un développement

$$\chi = \frac{C}{T} \left(1 + \frac{\theta}{T} \right)$$

analogue à celui que nous avons calculé, mais valable seulement pour $T > T_o$. Or, la figure (24) montre que la courbe $T^2 \Delta\chi$ (T) est linéaire bien en dessous de T_o et même pour certains alliages bien en dessous de 0. Cela prouve qu'en réalité la susceptibilité ne suit pas une loi de CURIE-WEISS. Il y a une courbure continue entre 0.05 et 4K dans le diagramme $1/\Delta\chi$ en fonction de T qui s'atténue dans un intervalle

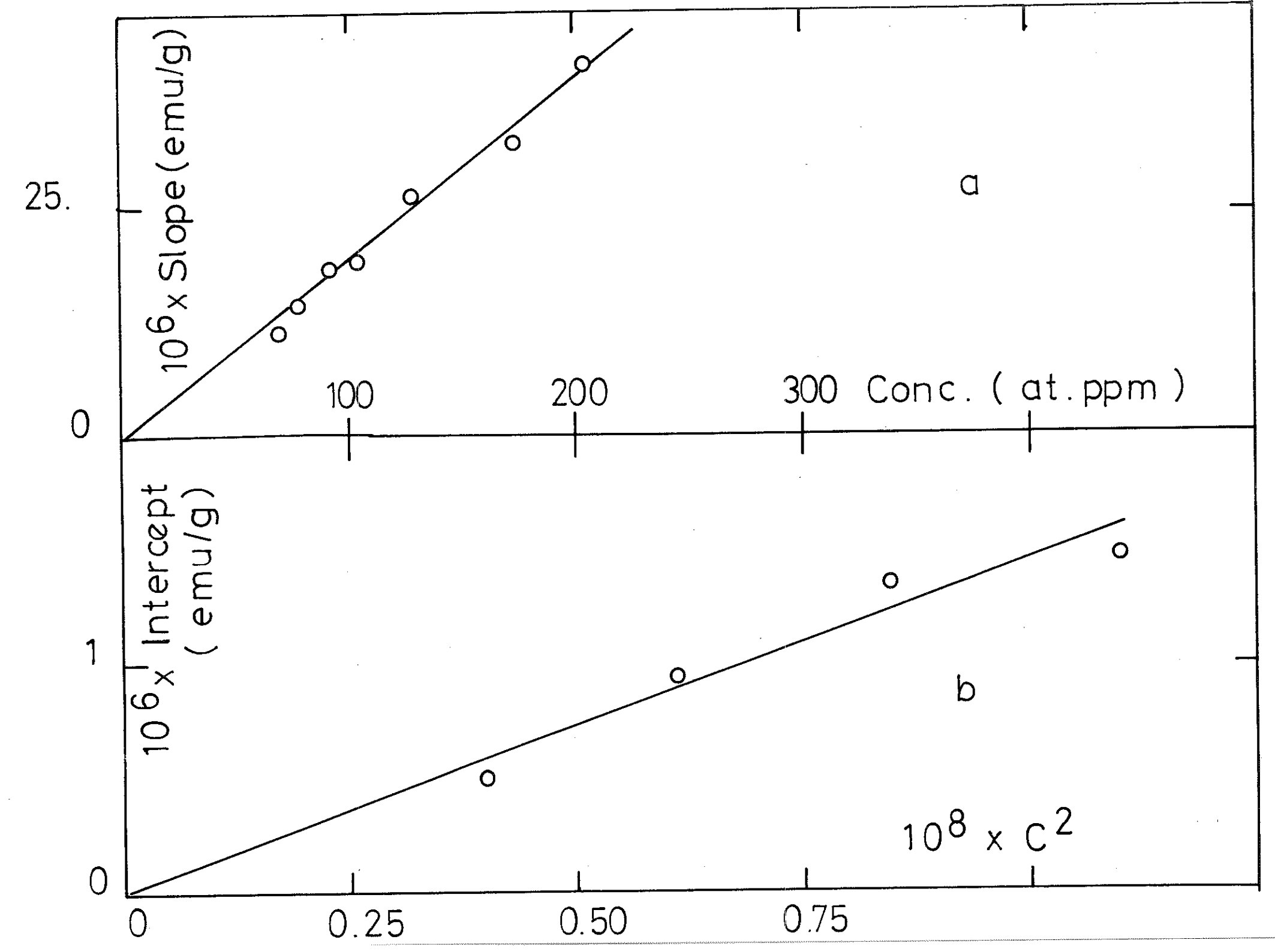

25.
0
10^6 x Slope (emu/g)
100
200
300 Conc. (at. ppm)
a
1
0
10^6 x Intercept (emu/g)
b
10^8 x C^2
0
0.25
0.50
0.75

Figure 25

de température plus faible et il en résulte que la température Θ mesurée semble n'avoir qu'un caractère indicatif. C'est donc bien l'équation (29) qui représente la variation de $\Delta\chi$ avec la température. Ecrivons cette équation sous la forme :

$$T^2 \Delta\chi = pcT + qc^2 \qquad (30)$$

avec

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{N_0 S(S+1)}{3k} g^2 \mu_B^2 \\ q &= p \cdot \frac{KS}{S+1} \end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

La figure (25 b) montre la droite représentant la variation de l'ordonnée à l'origine des diagrammes $T^2 \Delta\chi$ en fonction de c^2 jusqu'à 105 ppm at. La pente de cette droite est égale à q, d'après l'équation (30). On trouve

$$q = (150 \pm 30) \text{ uem/g}$$

On peut en déduire, en utilisant les équations (31) et (28) la valeur du coefficient α ($\varepsilon = -\mu\alpha/r^3$) . On trouve en choisissant S = 6 pour le Spin de l'impureté (ce qui correspond au moment effectif mesuré égal à 13 μ_B) :

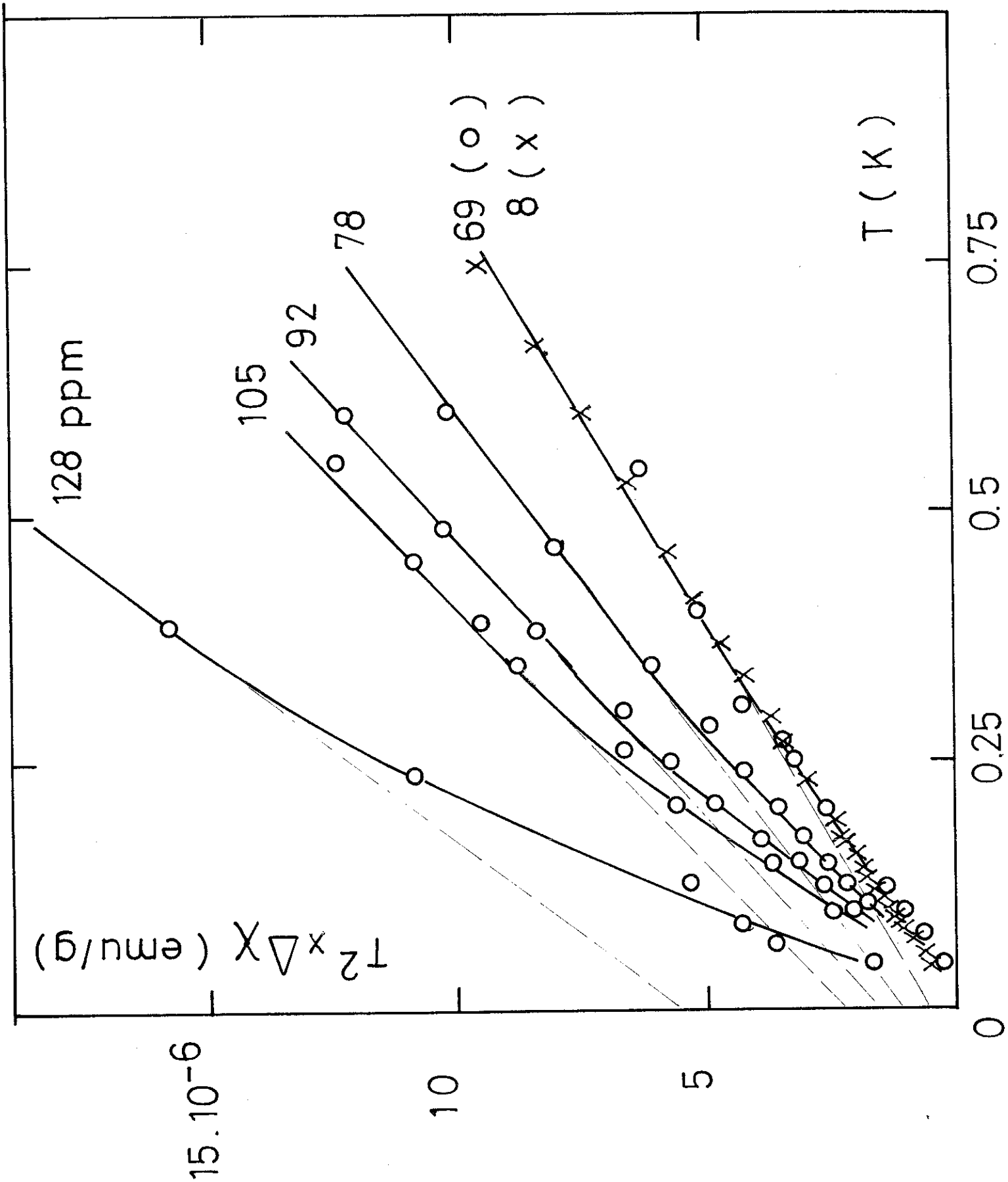
$$\alpha = (1 \pm 0{,}2)\ 10^{-17} \text{ uem/g}$$

valeur tout à fait comparable à celle qu'on avait déduit de la chaleur spécifique au-dessus de T_M :

$$\alpha = 0{,}9\,10^{-17} \text{ uem/g}$$

L'accord entre ces deux déterminations indépendantes de α apporte une justification supplémentaire à la validité de l'équation (29). On peut remarquer également que si on considère l'équation (29) comme un développement en 1/T d'une loi de CURIE-WEISS $\Delta\chi = \frac{C}{T - \Theta'}$ on obtient d'après les équations (30, 31) $\Theta' = \frac{q}{p} \cdot c$ d'où $\Theta' = (640 \pm 130)\ c$ valeur qui est en très bon accord avec le premier

Figure 26



terme proportionnel à c : θ_o = 550 de la température de Curie paramagnétique mesurée.

2.6. Distance maximale de couplage ferromagnétique entre deux impuretés de fer

Si nous analysons maintenant les diagrammes $T^2 \Delta\chi$ (T) à basses températures, on s'aperçoit que l'équation (29) n'est pas suivie jusqu'à T = 0 (figure 26). Des déviations apparaissent qui montrent qu'en réalité la susceptibilité est plus petite que la susceptibilité calculée par cette équation. Ces déviations se produisent en dessous d'une température indépendante de la concentration égale à 0,3 K. Ce fait montre qu'au-delà d'une certaine distance fixe, r_f, entre atomes d'une paire, le modèle utilisé de couplage ferromagnétique entre ces atomes n'est plus correct. Il doit exister des paires antiferromagnétiques puisque la susceptibilité décroît plus vite que la loi (29). Au-delà de cette distance r_f, c'est-à-dire à suffisamment basse température, les interactions entre impuretés deviennent oscillantes. On peut calculer la distance r_f par l'équation (25) pour T ≃ 0,3 K température en dessous de laquelle la loi (29) n'est plus suivie.

On trouve : $r_f \simeq 20$ Å

Cette valeur est à peu près en accord avec celle que nous avons déduit de la concentration critique $r_f \simeq 15$ Å. Nous pouvons considérer cet accord comme bon car la loi (25) que nous avons choisie donne seulement une idée de la valeur de r_f.

Nous avons donc pu mettre en évidence l'existence d'interactions oscillantes et décroissantes en $1/r^3$ pour $r > r_f$. Nous savons que ces interactions se traduisent à basse température ($T << T_M$) par un excès de chaleur spécifique $\Delta C_p(T)$ linéaire en T, indépendant de la concentration. Nous n'avons pu observer ce phénomène de façon très nette dans le cas des Pd-Fe car, comme l'étude précédente vient de le montrer, les effets caractéristiques des interactions de type RKY ne se font sentir qu'en dessous de 0,3 K, nous n'avons pas fait de mesures de chaleur spécifique en dessous de cette température. Cependant la chaleur spécifique vers 0,3 K est déjà presque linéaire en T et indépendante de c comme nous l'avons déjà signalé.

2.7. La susceptibilité $\chi(00)$ à T = 0

La susceptibilité $\chi(00)$ à T = 0, c = 0, indépendante de c et de T, dans un modèle d'Ising avec distribution de champs moléculaires et des interactions de type RKY est donnée par :

$$\chi(00) = 2N\mathbf{c}\,P(00)\,\mu \qquad (32)$$

Connaissant α, on peut calculer P(00) à partir des équations (8) et (9). Dans le cas des alliages de Mn dans les matrices nobles, on observe bien une susceptibilité indépendante de **c** et T. Le tableau (9) donne $\chi(00)$ calculée à partir des valeurs de α déduites de la chaleur spécifique (Tableau 3) et $\chi(00)$ mesurée :

TABLEAU (9)

Alliages	$\chi(00)$ mesurée uem/mole	Auteurs	$\chi(00)$ calculée uem/mole
Cu-Mn	10^{-3}	CAREAGA	0.2810^{-3}
Ag-Mn	0.910^{-3}	MANHES	0.7610^{-3}
Au-Mn	2.10^{-3}	MANHES	0.8610^{-3}

On constate que sauf pour Ag-Mn, la valeur de $\chi(00)$ calculée est deux à trois fois plus faible que la valeur mesurée.

Cependant le rapport calculé $\chi(00)/(\Delta C_p/T)$ est très proche du rapport déduit des valeurs expérimentales. Cela prouve sans doute qu'on a choisi un coefficient α trop grand à cause de l'imprécision des résultats de chaleur spécifique et d'un modèle trop simplifié.

Dans le cas du système Pd-Fe comme nous l'avons déjà signalé, on n'observe pas de susceptibilité indépendante de la température mais au contraire une susceptibilité qui continue à croître quand la température s'abaisse. Si nous choisissons pour $\chi(00)$ la valeur obtenue en extrapolant à T = 0 la susceptibilité de l'échantillon de concentration 69 ppm at, on trouve $\chi(00) = 14.\ 10^{-3}$ uem/mole. Cette concentration est encore élevée par rapport à la concentration critique $c_o \simeq 800$ ppm et les effets dus aux interactions en RKY ne sont pas encore dominants. Cependant, la valeur mesurée est seulement deux fois plus grande que la valeur calculée $\chi(00) = 7.6\ 10^{-3}$ uem/mole, ce qui est satisfaisant.

CONCLUSION

Nous avons systématiquement étudié le système Pd-Fe dans la région de concentration (c < 0,3 %) où l'aimantation à saturation est proportionnelle à la concentration. A chaque atome de fer est associé un moment moyen μ de 10 μ_B. La constante de Curie est également proportionnelle à la concentration en dessous de 400 ppm environ et correspond à un moment effectif de $\sim$ 13 μ_B. En dessous de 0,3 % la susceptibilité paramagnétique est constante et égale à celle du palladium $\chi = (6,95 \pm 0,05)\ 10^{-6}$ uem/g. Au-dessus de 0,3 %, dans une région où les sphères de polarisation centrées sur chaque atome de fer sont largement superposées, on constate à la fois une diminution du moment associé à chaque atome de fer et une diminution de la susceptibilité paramagnétique χ. Tout se passe comme s'il se produisait une diminution uniforme de χ en présence de fer. Cette loi semble générale et indépendante de la matrice puisque la relation donnant μ en fonction de χ est la même pour les alliages Pd-Fe et Ni_3Ga Fe.

De plus, au-dessous d'une concentration critique C_o=0,08% correspondant à une distance critique entre impuretés R_c = 15 Å à 20 Å, on a pu mettre en évidence la disparition progressive du ferromagnétisme et l'apparition de propriétés de verre de spins.

La chaleur spécifique au-dessus de T_M se met sous une forme réduite :

$$\Delta C_p/c = A/(T/c) - B/(T/c)^2$$

ainsi que la susceptibilité $\Delta\chi = A'/(T/c)\left[1 + B'/(T/c)\right]$ pour T > 0.3k

L'existence de ces lois réduites prouve que les interactions entre impuretés sont en $1/r^3$ au voisinage de R_c = 15 à 20Å.

Pour expliquer ces propriétés nous avons construit un modèle de paires dans lequel nous avons supposé que tant que

l'energie d'interaction $\varepsilon = -\mu\alpha/r^3$ entre deux impuretés séparées par une distance r est beaucoup plus grande que l'énergie d'agitation thermique kT ces deux impuretés forment une paire ferromagnétiques. Au contraire, si $\varepsilon < kT$ les deux impuretés sont découplées l'une de l'autre. On montre alors que les paires ferromagnetiques sont situées à l'intérieur d'une sphère de rayon R_o tel que $R_o^3 \sim 1/T$.

Ce modèle simple permet de rendre compte du premier terme, proportionel à c^2/T de la chaleur spécifique ΔC_p au-dessus de T_M, ainsi que de la variation de la susceptibilité $\Delta\chi$ avec la température et la concentration pour $c \lesssim 100$ ppm et $T > 0.3$ k. A partir des résultats expérimentaux concernant ΔC_p et $\Delta\chi$ nous avons pu faire deux déterminations indépendantes du coefficient α. Ces deux déterminations sont en excellent accord l'une avec l'autre ce qui montre la cohérence du modèle.

En outre l'analyse de la chaleur spécifique des alliages de Cu Mn, et Au Mn dans lesquels on sait que les interactions sont oscillantes et décroissantes en $1/r^3$ a permis de confirmer la validité de notre modèle : tout comme pour le Pd Fe la chaleur spécifique de ces alliages au-dessus de T_M contient un terme en c^2/T.

De plus, à l'aide du seul paramètre α déterminé à haute température nous avons été capables de calculer le coefficient de la chaleur spécifique linéaire en T à basse température, ainsi que la susceptibilité $\chi(0)$ avec une très bonne approximation. Ceci souligne la validité et la cohérence de notre interprétation.

Pour calculer la susceptibilité $\Delta\chi$ nous avons supposé que toutes les paires sont ferromagnétiques. Cependant un certain nombre de faits expérimentaux indiquent que les interactions sont oscillantes au-delà d'une distance de 15 à 20 Å et que par conséquent il existe aussi des paires antiferromagnétiques :

- Pour $T << T_M$ la chaleur spécifique ΔC_p tend à devenir linéaire en T et dépend peu de la concentration ce qui est analogue au cas des alliages Cu-Mn.

- Aux faibles concentrations l'aimantation à 0,05 K est plus petite que la loi de BRILLOUIN pour S = 5.

- Au-dessus d'un température indépendante de la concentration égale à 0,3 K. La susceptibilité mesurée décroit bien

plus vite que la susceptibilité calculée. Nous en avons conclu qu'au delà d'une certaine distance l'interaction est oscillante. Cette distance est égale à 20 Å environ.

LEGENDE DES FIGURES

1° a - Chaleur spécifique entre 0.3 et 3K du Pd pur et des alliages Pd Fe 0.0344 ; 0.0592 ; 0.01146 0.165 % at

b - Variation avec la concentration de T_M et T_C (voir texte).

2° a - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour les alliages Pd Fe.

b - Variation du coefficient A en fonction de c^2

3° a - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour Ag-Mn 0.41 et 0.285 %

b - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour Cu-Cr 0.073 ; 0.3 et 0.56 %

4° a - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour AuMn 0.083 et 0.16 %

b - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour Ag-Cr 0.099 %

5° a - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour Cu-Mn 0.15 %

b - Diagramme $T^2\Delta C_p$ pour Cu-Mn 0.046 et 0.034 %

6° a - Variation de A (voir texte) avec c^2 pour
a) Ag-Mn
Pd-Fe
b) Cu-Mn
Au-Mn

7° Comparaison de l'aimantation de l'alliage Pd-Fe 69 ppm à des lois de BRILLOUIN de différents S et g

8° Courbes d'aimantation des Pd-Fe à 0,05 et 1.2 K entre 0 et 35 kOe pour c < 0.11 % at

9° Courbes d'aimantation des quelques alliages entre 0 et 20 kOe à 0.05 et 1.2K pour c < 0.068% at.

10° Aimantation en champ faible

a - h < 75 Oe ; T = 0,05 K pour c = 69, 78,92, 128 ppm

b - h < 100 Oe ; T = 1 K pour 78, 92, 105, 128, 174 ppm

c - h < 10 Oe ; T = 0,05 K pour 15 et 35 ppm nominales.

11° Variation de σ_s et de la constante de Curie avec la concentration. ✕ : Crangle, ☐ : Manuel ○ : nos mesures

12° Moment moyen $\bar{\mu}$ par atome de fer en fonction de c ● : Fallot, ○ : Crangle, ✕ : nos mesures

13° Moment moyen et susceptibilité paramagnétique en fonctionde c

✕ : nos mesures à 0,05 K ; ● : nos mesures à 1,2 K

○ : Budnick dans 150 kOe à 4 K

14° Relation entre $\bar{\mu}$ et χ

○ : nos mesures sur Pd-Fe

\+ : Schalkwick et al sur Ni_3GaFe

15° Comparaison de l'aimantation de l'échantillon Pd-Fe 69 ppm à la loi de Brillouin pour S = 5

16° Courbes $1/\Delta\chi$ en fonction de T en-dessous de 1 K pour c < 592 ppm at.

17° Courbes $1/\Delta\chi$ entre 1 et 4 K pour c < 287 ppm

18° Courbes $1/\Delta\chi$ entre 1 et 4 K pour c = 15, 35 et 8 ppm

19° Courbes $\chi_i T$ pour c = 8, 25, 35, 50 ppm at

20° Variation de T_0 avec c (voir texte)

21° Diagramme Θ/c en fonction de c

22° Variation de Log T_c et Log Θ en fonction de $c^{-1/3}$

23° Comparaison de l'aimantation de l'alliage à 592 ppm avec la loi de Brillouin pour S=5

24° Diagrammes $T^2\Delta\chi$ en-dessous de 4 K

25° Variation de l'ordonnée à l'origine et de la pente de diagrammes $T^2\Delta\chi$ (voir texte) avec c^2

26° Diagrammes $T^2\Delta\chi$ entre 0,05 et 1 K.

B I B L I O G R A P H I E

(1) GERSTENBERG D., Ann. Phys. Leipzig, 2, 236, (1958)

(2) CRANGLE J., Phil. Mag. 5, 535 (1960)

(3) CRANGLE J., SCOTT W.R., J. Appli. Phys. 36, 931, (1965)

(4) BOZORTH R.M., WOLFF P.A., DAVIS D.P., COMPTON W.B., WERNICK J.M., Phys. Rev. 122, 1157 (1961)

(5) BOZORTH R.M., DAVIS D., WERNICK J.M., Journ. Of Phys. Soc. Jap. 17, Supplt. B1, 112 (1962)

(6) CLOGSTON A.M., Phys. Rev. 125, 439 (1962)

(7) GIOVANNINI B., PETER M., SCHRIEFFER J.R., Phys. Rev. Lett. 12, 736 (1964)

(8) MORIYA T., Progr. Th. Phys., 34, 329 (1965)

(9) KIM D.J., SCHWARTZ B.B., Phys. Rev. Lett., 20, 201 (1968)

(10) LEDERER P., BLANDIN A., Phil. Mag., 14, 363 (1966)

(11) ANDERSON P.N., Phys. 124, 41, (1961)

(12) WOLFF P.A., Phys. Rev. 124, 1030, (1961)

(13) ANDERSEN O.K. Phys. Rev. B2, 883 (1970)

(14) CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., GOBRECHT K., TOURNIER R., Phys. Rev. Lett. 20, 193, (1968)

(15) FONER S., Mc NIFF Jr EJ., Phys. Rev. Lett. 19, 1438, (1967)

(16) DONIACH S., WOHLFARTH EP., Proc. Roy. Soc., 295A, 442, (1967)

(17) SCHALKWICK MS., BROMMER PE., COCK GJ., SHINKEL CJ., J. de Phys. Colloque Suppl^{t} C1 997, (1971)

(18) CLOGSTON A.M., MATHIAS B.T., PETER M., WILLIAMS H.T., CORENZWIT E., SHERWOOD, Phys. Rev. 125, 541 (1962)

(19) SHALTIEL D., WERWICK J.H., WILLIAMS H.J., PETER M., Phys. Rev. 1346 (1964)

(20) LOW G.G., HOLDEN J.M., Proc. Phys. Soc. 89, 119 (1965)

(21) CABLE J.W., WHOLAN E.O., KOEHLER W.C., Phys. Rev. 138, A 755 (1965)

(22) PHILIPPS W.C., Phys. Rev. 138, A 1649 (1965)

(23) SEGNAN R., Phys. Rev. 160, 404 (1967)

(24) KITCHENS T.A., TROUSDALE W.L., Phys. Rev., 174, 606 (1968)

(25) KITCHENS T.A., CRAIG P.P., J. of Appl. Phys. 37, 1187 (1966)

(26) CRAIG P.P., PERISHO R.C., SEGNAN R., STEYERT W.A., MALEY M.D., TAYLOR R.D., THOMPSON J.L., J.A.P., 38, 1249 (1967)

(27) CRAIG P.P., MOZER B., SEGNAN R., Phys. Rev. Lett. 14, 895 (1965)

(28) DUNLAP B.D., DASH J.G., Phys. Rev., 155, 460 (1967)

(29) ERICSSON T., HIRVONEN M.T., KATILA T.E., TYPPI V.K., Sol.St. Comm. 8, 765 (1970)

(30) BUDNICK J.I., LECHATON J., WERNICK J.H., FONER, Mc NIFF Jr E.J. KIM D.J., SCHWARTZ B.B., Proc. of Int. Congr. of Magn. (1967), J. of Appl. Phys. 39, 960 (1968)
BUDNICK J.I., LECHATON J., SKALSKI, 22, 505 (1968)

(31) GRAHAM L.D., SCHREIBER D.S., J.A.P. 39, 963 (1968)

(32) Mc DOUGALD M., MANUEL A.J., J. Appl. Phys. 39, 961 (1968)
MANUEL A.J., Mc. DOUGALD M., J. of Phys. C 3, 147 (1970)

(33) CHOUTEAU G., TOURNIER R., J. de Phys. 32, C1, 1002 (1971)

(34) PALLEAU J., BLACHOT J., Analytica Chimica Acta 63, 241 (1973)

(35) BETHOUX O., FERRARI J., CORNUT B., Rev. Appl. Phys. 5, 865 (1970)

(36) FOURNEAUX R., Thèse 3e Cycle, Grenoble (1968)

(37) GOBRECHT K., Thèse 3e Cycle, Grenoble (1968)

(38) FURUKAWA G.J., SABA W.G., REILLY M.L., National Standard Référence Data Series, NBS 18 (1968)
OSBORNE D.W., FLOTOW H.P., SCHREINER F., Rev. Sci. Instr. 38, 159 (1967)
MARTIN D.L., Rev. Sci. Instr. 38, A38 (1967)
AHLERS G., Rev. Sci. Instr. 37, 477 (1966)
GMELIN E., GOBRECHT K., Z. Ang. Phys., 24, 21 (1967)
CETAS T.C., TILFORD C.R., SWENSON C.A., Phys. Rev. 174, 835 (1968)

(39) COLES B.R., WASZINCK J.H., MYDOSH J.A., BUDNICK J.I., Proc. of Notingham Conf. (1964)
KAWATRA M.P., SKALSCI S., Phys. Rev. Lett. 21, 1346 (1968)

(40) CAREAGA J.A., Thèse 3e Cycle, Grenoble (1967)

(41) Careaga J.A., LACAZE A., TOURNIER R., WEIL L., Proc. of LT 10 Conf. Moscou (1966)

(42) BOERSTEL B.M., Thèse Leiden, Hollande (1970)

(43) CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., TOURNIER R., Phys. Rev. Lett. 21, 1082 (1968)

(44) CHOUTEAU G., TOURNIER R., à paraître.

(45) SCHINDLER A.I., MACKLIET C.A., Phys. Rev. Lett. 2015 (1968)

(46) FAWCETT E., BUCHER E., BRINKMAN W.F., MAÏTA J.P., WERNICK J.H., J.A.P., 40, 1097 (1967)

(47) VAN DAM, Thèse Leider (1963)

(48) CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., TOURNIER R., Proc. of LT 12, Conférence KYOTO (1970)

(49) WHEELER J.C.G., Journ. of Phys. C. 2, 135 (1965)

(50) VEAL B.W., RAYNE J.A., Phys. Rev. 135, A 442 (1964)

(51) MONTGOMERY H., COX A.A., Proc. of LT 10, Conférence Moscou 1966, (Vimiti Publishing House Moscou USSR 1967)

(52) ARROTT A., Phys. Rev. 108, 1394 (1957)

(53) CHANDRASEKHAR S., Rev. of Mod. Phys. 15, 86 (1953)

(54) NIEUWENHUYS G.J., BOERSTEL B.M., STAR W.M., Proc. LT 13, Conférence Boulder, Colorado (1972)

(55) BAGGULEY D.M.S., CROSSELY W.A., LIESGANG J., Proc. Phys. Soc., London 90 (1947)

(56) MATHO K., BEAL-MONOD M.T., Phys. Rev. B, 5, 1899 (1972)

(57) LARKIN A.I., KHMELMITSKI, Sov. Phys. J.E.T.P., 31, 958 (1970)

(58) DU CHATENIER JF, DE NOBEL J., J. Physica, 32, 1097, (1966)

(59) TU P, HEEGER AJ., Sol. St. Phys., 23, 283 (1969)

(60) MARTIN DL, Phys. Rev. 167 640 (1968)

(61) DU CHATENIER JF, DE NOBEL, BOERSTEL BM, Physica, 32, 561 (1960)

(62) SOULETIE J. Thèse d'Etat Grenoble (1968)

(63) MANHES, Thèse dEtat Grenoble (1971)

(64) SOULETIE J. TOURNIER. J. of Phys. 1, 95 (1969)

(65) HO JC. Thèse Un. de BERKELEY (Calif.), non publiée, cité dans Pilipps WE, CRC. 467 (1971)

(66) ZIMMERMAN JE, HOARE FE J. P. C. S. 17, 52 (1960)

(67) Nous remercions Messieurs REBOUILLAT JP et DESPORTES JP (laboratoire de magnétisme - CNRS de GRENOBLE) d'avoir bien voulu faire les mesures.

(68) KORENBLIT I Ya, SHENDER Phys. Lett. 43A 167 (1963)

(69) KOCK WC, ANDERSON PW, Phil. Mag. 24. 1141 (1971)

(70) VAN ITTERBECK A, POLLENTIER R, PEELAERS W., Appl. Sci. Res. B7, 329 (1959)

(71) SATO H. ARROTT A. KIKUCHI R. JPCS 10. 19 (1959) SMART JS. JPCS 16 169 (1960) ELLIOTT JR JPCS 16 165 (1960)

SPECIFIC HEAT OF PALLADIUM AND PALLADIUM-IRON ALLOYS FOR LOW IRON CONCENTRATIONS

G. Chouteau, R. Fourneaux, R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
Centre National de la Recherche Scientifique
Cédex 166 - 38 - GRENOBLE-Gare, France.

ABSTRACT

The specific heat C_p of Pd-Fe$_c$ alloys ($c \leqslant 0.17\%$) is nearly independent of the concentration below the ordering temperature T_c. Above T_c, ΔC_p is following the law $\Delta C_p = \frac{A}{T}(c^2) - \frac{B}{T^2}(c^3)$. All results may be interpreted considering a ferromagnetic interaction between two iron impurities inside a critical distance ($r_c \simeq 15$ Å) and a R.K.K.Y. type of interaction outside.

The specific heat and the magnetization of Pd-Fe alloys have been studied in a range of concentrations between 0 and 1700 ppm. The concentration of iron has been determined by activation and we have been able to verify that the saturation magnetization is proportional to this concentration corresponding to a moment of $10\mu_B$ per atom[1]. We thus have a very good estimate of the amount of iron.

We will deal essentially with the results on the specific heat which has been measured between 0.3 and 4K using a He^3 apparatus. The results on the magnetization

studies have been published elsewhere[1]. The temperature is measured by a carbon resistor which is calibrated against the vapour pressure of ^3He between 1K and 2.15K and the susceptibility of a C.M.N. salt pill. Such an apparatus gives more precise results below 1K than above 2K, which means that it is easier to determine the electronic specific heat than the Debye temperature. Moreover, the copper sample measured in order to evaluate the experimental error, as well as the sample holder, is made from ASARCO Copper, which has an anomaly due to dissolved hydrogen, at about 1.2K[13]. Our specific heat measurements on this copper give $C_p = \gamma T + \beta T^3$ with $\gamma = 0.714$ mJ/mole K^2 and $\beta = 0.049$ mJ/mole K^4 which have to be compared with the generally accepted values[2] of $\gamma = 0.695$ and $\beta = 0.0475$. Then an error of + 2,5% at 3K exists. It does not seem due, as initially believed, to the smallness of the sample, with respect to the sample holder, or to the hydrogen dissolved, but is more likely a systematic error. In spite of the good reproducibility of our measurements and the low dispersion of the experimental points ($<1\%$), pure Pd samples of different forms give a T^3 term systematically higher by 0.04 mJ/mole K^4 [3][4], than that found by authors who measure at a more favourable temperature range ($>4K$)[5][6]. The systematic error would tend to increase the T^3 term in Pd. The total error in the T^3 term would then be $+ 0.03 \pm 0.01$ mJ/mole K^4.

On the other hand, the variation of the specific heat due to the impurities of nickel or iron introduced into the palladium has been obtained accurately by difference and the error previously discussed only introduces an imprecision of 3%. This conclusion is also in accor-

dance with the fact that the results are in good agreement with those of other authors[7][8].

We have measured the specific heat of several samples of palladium containing 0.0287%, 0.0174%, 0.0105%, 0.0070% and less than 5ppm of iron. If one were unaware of the presence of iron, an evaluation of γ and β in the temperature interval between 1° and 3°K would tend to give a value which is too small for β, and one which is too large for γ, as in the case of most of the samples previously measured. For example, for c = 0.0287%, we find γ = 9.77 and β = 0.1 (θ_D = 270°K).

We have also studied the specific heat of alloys with C > 0.04% (fig.1). Below the ordering temperature, C_p does not depend on T very much, and the alloys of Pd-Fe thus tend to resemble those of Cu-Mn[9] which would imply that the interactions between the iron atoms could be oscillating and decreasing in $1/r^3$. In addition, unlike[5] we do not observe a term in $T^{3/2}$ at higher concentrations but rather a specific heat nearly linear in T.

In fig. (1) we have represented the ordering temperatures as a function of the concentration characterised either by the Curie temperatures deduced from Arrott's criterion[1][10] or by position of the maximum $\Delta C_p(T)$[5]. For c > 0.1% T_c varies linearly with c. These properties are analogous to those of the alloys of Au-Fe[11] and Cr-Fe, which are known to have a critical concentration of $c \gtrsim 1/z$ (z = 12, the number of nearest neighbour sites in a C.F.C. lattice) above which ferromagnetism appears. Here the critical concentration corresponds to C = 0.1% i.e z = 1000. The coupling between two

atoms of iron is ferromagnetic when their distance is less than $r_c \simeq 15$ Å. The existence of a critical concentration implies the presence of a sphere of polarization around each atom of iron of radius $r_p = 7.5$ Å ($r_p = 10$ Å according to neutron diffraction results[12]). For $0.04 < c < 0.1\%$ we are in the critical region in which ferromagnetism disappears rapidly. Here the Curie temperature determined by Arrott's criterion varies as c^2. Several atoms can be considered isolated and they experience the oscillating interaction in $\frac{1}{r^3}$, due to distant impurities.

Above the ordering temperature, the increase of the specific heat due to the iron atoms can be represented by the expression $\Delta C_p = \frac{A}{T} - \frac{B}{T^2}$ (fig. II). The results of Veal and Rayne are fully in accordance with ours. A and B vary approximately as the square and the cube of c respectively. We use this expression to extrapolate to higher temperatures and to evaluate the entropy. A spin $S \simeq 7/2$ per atom of iron is obtained. ($S = 1.1$ for a previous evaluation[5]).

In order to interpret our results, we assume that for $T_c < T < 3°K$, the specific heat is essentially due to pairs of impurities linked by a molecular field $H = \alpha / r^3$. We assume implicitly that pairs of impurities for which $r \ll 15$ Å interact so strongly that they are not disordered below 3°K. The energy of a pair is

$$\varphi = -\mu H \, B_s\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

B_s is the Brillouin function for $s = 5$. The specific heat of pairs such that $r > r_c$ is equal to

$$\Delta C_p = \frac{N_c^2}{2} \cdot \frac{16\pi\mu\alpha}{3d^3} \cdot \frac{1}{T} \quad ,$$

d is the interatomic distance. We find this term in A/T but also a term $B/T^{\frac{3}{2}}$ which varies as the cube of the concentration.

From the experimental results we can calculate $\alpha = 9 \times 10^{-18}$ e.m.u. if we use the lower straight line $A(c^2)$ (fig. II) which corresponds to the lowest concentrations. From α, we can deduce the specific heat linear in T, independent of c, which one would obtain from the model of a distribution of the molecular field[9]

$$\frac{\Delta C_p}{T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{N c P(o,o)}{2\mu} \frac{4S^2}{2S+1} k^2$$

$$\sigma_o \times P(o,o) \simeq 0.13 ; \sigma_o = 7.85 \frac{\alpha\sqrt{2}}{d^3}$$

P(o,o) is the density of sites in zero molecular field. With $S = 5$ and the preceding value of α, we find

$\frac{\Delta C}{T} = 6,3$ mJ/mole K^2. This value is quite close to that observed at 0.3°K. (fig. 1).

In conclusion, the results on specific heat are in agreement with a model in which the interaction between two atoms of iron in palladium is ferromagnetic when the distance r between two atoms is less than $r \simeq 15$ Å and is oscillating and decreasing in $1/r^3$ when $r > 15$ Å.

The authors acknowledge Dr Boerstel for the communication of his results on the palladium and the metallurgy section of our laboratory to have prepared the samples.

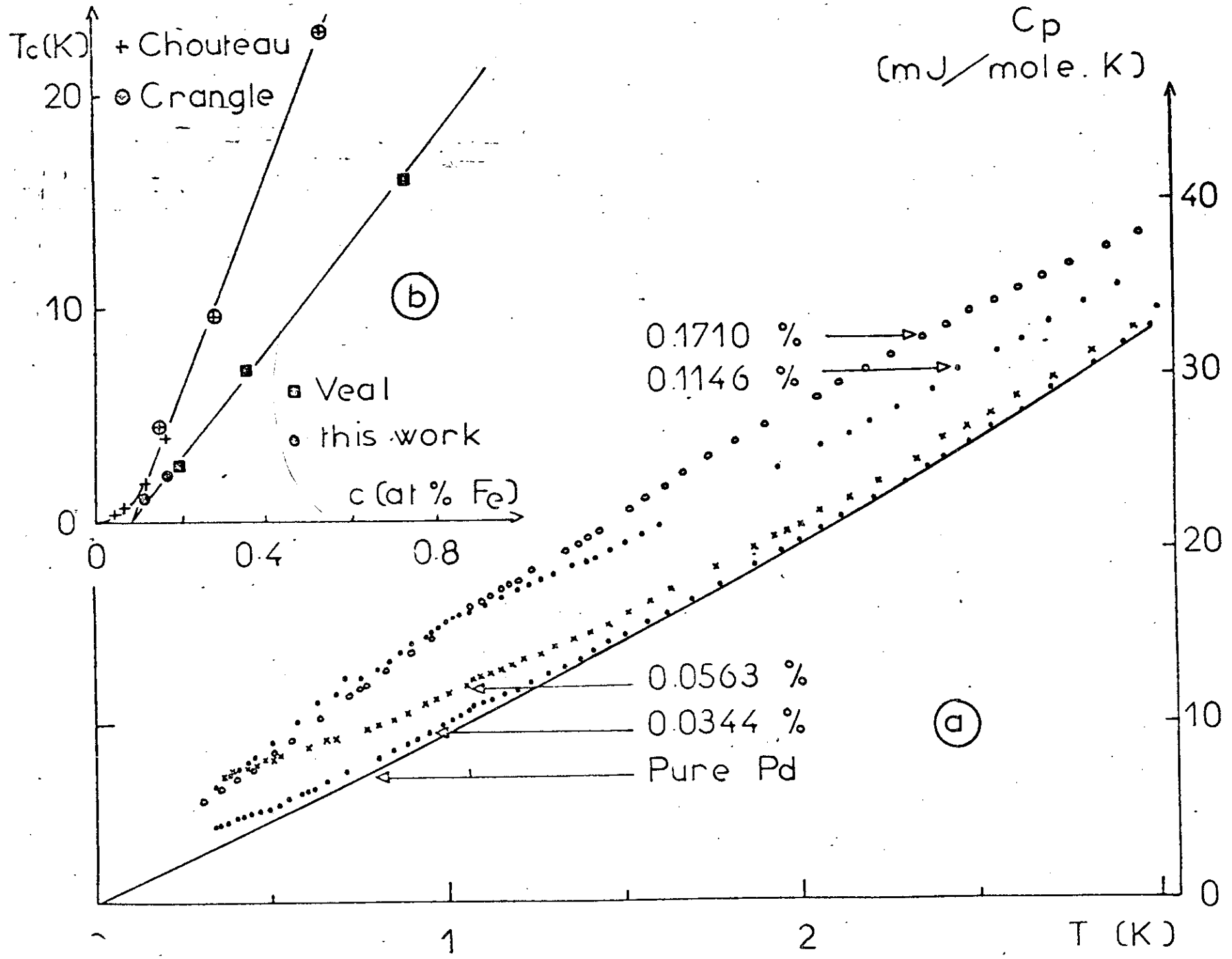

Tc(K)
+ Chouteau
⊙ Crangle
20
10
0
b
Veal
this work
c (at % Fe)
0
0.4
0.8
Cp
(mJ/mole.K)
40
30
20
10
0
0.1710 %
0.1146 %
0.0563 %
0.0344 %
Pure Pd
a
1
2
T (K)

FIGURE CAPTIONS

Fig. I_a. The specific heat of different Pd-Fe alloys in function of the concentration.

I_b. The Curie temperature T_c determined by Arrott criterion is plotted versus c on the upper curve. For $0,02\% < c < 0.1\%$ T_c is proportional to c^2. The temperature of the specific heat maximum is plotted versus c on the lower curve.

Fig. II_a. $\Delta C_p T^2$ is plotted versus T. ΔC_p, the variation of the specific heat due to iron atoms in palladium may be written $\Delta C_p = \frac{A}{T} - \frac{B}{T2}$

II_b. A is plotted versus c^2. The lower straight line corresponds to the region of concentration where the pair approximation is valuable ($c << 0.1\%$).

(1) G. CHOUTEAU, R. TOURNIER, Congrès International de Magnétisme 1970- GRENOBLE.

(2) E.-GMELIN and K.H. GOBRECHT, Z. Angew. Phys. 24, (1967) 21.

(3) G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, K. GOBRECHT, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters, 20, (1968), 193

(4) G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, R. TOURNIER, P. LEDERER, Phys. Rev. Letters, 21, (1968), 1082

(5) B.W. VEAL, J.A. RAYNE , Phys. Rev. 135, (1964), 442

(6) B.M. BOERSTEL, F.J. DU CHATENIER, G.J. VAN DEN BERG, IXth International Conference on Low Temperature Physics in Colombus (1964)

(7) A.I. SCHINDLER, C. MACKLIET, Phys. Rev. Letters, 20 (1968), 15.

(8) E. FAWCETT, E. BUCHER, W.F. BRINKMAN, J.P. MAITA, 21,(1968) 1183

(9) J. SOULETIE, R. TOURNIER, Journal of Low Temp. Phys. 1, (1969), 95

(10) J. CRANGLE, Phil. Mag. 5, 335 (1960)

(11) J. CRANGLE and W.R. SCOTT, Phys. Rev. Letters 12, (1964), 126

(12) G.G. LOW, T.M. HOLDEN, Proc. Phys. Soc. 89, (1966), 119

(13) D.L. MARTIN, Rev. Sci. Inst. 38 (1967), 1738.

MAGNETIC PROPERTIES OF VERY DILUTE Pd-Fe ALLOYS AT VERY LOW TEMPERATURE

G. CHOUTEAU, R. TOURNIER
C. R. T. B. T., C. N. R. S., Cedex 166, 38, Grenoble-Gare, France

Résumé. — L'aimantation à saturation d'alliages très dilués de Pd-Fe proportionnelle à la concentration ($c \lesssim 0{,}2$ % at.) conduit à un moment moyen de $10\mu_B$/at. Fe, tandis que la constante de Curie, également proportionnelle à c, déduite des lois de Curie-Weiss entre 1 et 4 °K donne un moment effectif de 13 μ_B. En dessous de 0,1 %, concentration critique correspondant à une distance moyenne entre impuretés de 15-20 Å le ferromagnétisme disparaît rapidement. Il est possible que l'interaction entre deux impuretés distantes de plus de 15 Å soit antiferromagnétique.

Abstract. — The saturation magnetization of very dilute Pd-Fe alloys is proportional to the concentration ($c \lesssim 0.2$ at. %) and leads to an average moment of 10 μ_B/Fe atom. The Curie constant deduced from Curie-Weiss law (1 K $< T <$ 4.2 K) is also proportional to c and gives an effective moment of 13 μ_B. The ferromagnetic state begins to disappear below $\simeq$ 0.1 %. This critical concentration corresponds to an average distance of 15-20 Å beyond which two impurity atoms may interact antiferromagnetically.

It is well known that a small amount of iron in Palladium sets up ferromagnetic ordering and giant moments [1], [2]. Neutron scattering experiments [3], [4] show that the polarization range on the Palladium atoms extends up to 10 Å and gives an explanation for the existence of ferromagnetism at low concentrations c of iron. The saturation magnetization has been mostly measured between 0.1 % and 15 %, in the region where it is not proportional to the concentration [1], [2]. The paramagnetic behaviour has been studied by Mössbauer effect [5] and magnetization measurements [6]. The magnetization as a function of the magnetic field was compared with the Brillouin function. The gJ values [6] obtained vary with the concentration ($12 \leqslant gJ \leqslant 20$). The Curie temperatures were determined using Arrott's criterion [7], or the characteristic temperature of the resistivity anomaly [8], [9] or the specific heat anomaly [10], [11]. The values of T_c depend on the criterion chosen, but when they are plotted on the same diagram versus c, it is clear that their law variation is the same. It has been suggested that the Curie temperature should become proportional to the second power of the concentration for low concentrations [9].

In the present work, all the samples (15 specimens) were melted in a vacuum furnace, in alumina crucibles. The iron concentration was checked by an activation technique. The variation of the magnetization with the field ($0 \leqslant h \leqslant 35$ kOe) and the temperature ($0.05 \leqslant T \leqslant 4.2$ K and $15 \leqslant T \leqslant 20$ K) is studied.

The magnetization at all temperatures is measured by an extraction method. From the measurements, the saturation magnetization, the Curie constant and the Curie temperature for very low concentrations ($0 < c < 0.17$ %) are deduced.

The magnetization due to the iron atoms is easily saturated at 0.05 K in low fields (Fig. 1). The mean value of the saturation magnetization per iron atom is 10 Bohr magnetons (Fig. 2). The paramagnetic magnetization of Palladium atoms is proportional to the external field (Fig. 1). This susceptibility remains constant and equal to that of pure Palladium metal for $c \lesssim 0.3$ %. For $c > 0.3$ % we observe a decrease

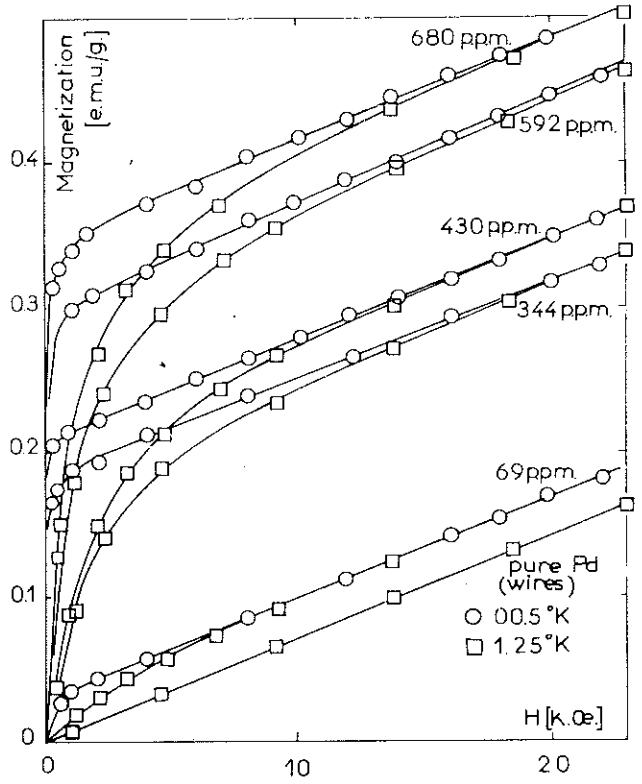


FIG. 1. — Magnetization curves for various concentrations. □ 1.25 K, ○ 0.05 K.

when c increases in agreement with previous results [12]. Then, in the region of low concentrations, where additive effects are observed (Fig. 2) for the induced polarization on the matrix, under the influence of an increasing concentration, the paramagnetic susceptibility does not depend on the concentration (Fig. 1). When saturation effects are observed on the induced polarization, the susceptibility decreases slightly. This indicates that the susceptibility of the matrix, and thus the enhancement factor, decreases when the local field created by the iron atoms on the Palladium increases.

The initial susceptibility is always measured in sufficiently low fields, where the magnetization is proportional to the external field ($h < 200$ Oe). The addi-

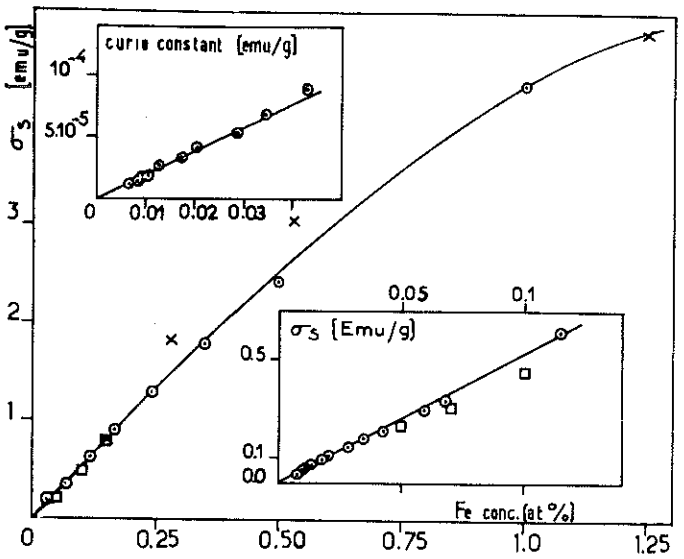


FIG. 2. — Saturation magnetization and Curie constant of Pd Fe alloys. ⊙ our measurements. × Crangle's. Mc Dougald's.

tional part due to iron atoms follows a Curie-Weiss law between 1 and 4.2 K, for the lowest concentrations ($c < 0.03$ %). The Curie constants deduced are proportional to the concentration and correspond to an effective moment of 13 bohr magnetons per iron atom. The paramagnetic Curie temperature θ seems to be proportional to the second power of the concentration for the lowest concentrations ($c < 0.03$ %) $\theta \simeq 5.8 \times 10^6\, c^2$ (Fig. 3). Ferromagnetic Curie tem-

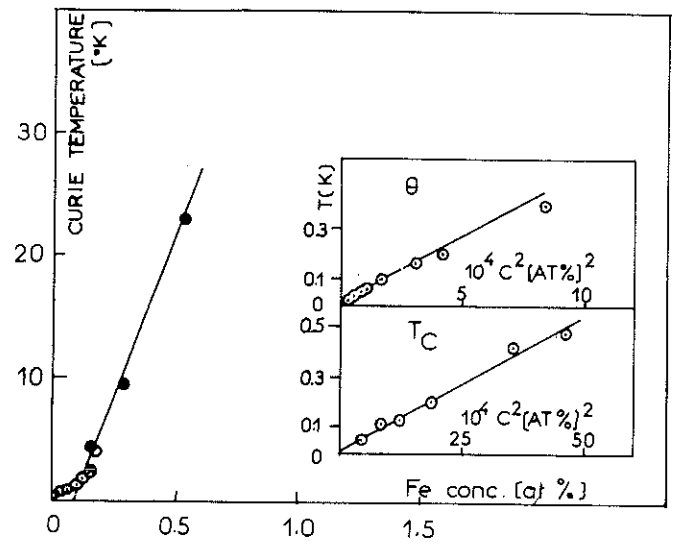


FIG. 3. — Ferromagnetic Curie temperature (T_c) and paramagnetic Curie temperature (θ). ⊙ our measurements. ■ Crangle's. ⊗ Mc Dougald's. We have only represented the T_c determined by Arrott's criterion.

peratures determined using Arrott's criterion (if they have a physical sense) are also proportional to c^2, $T_c \simeq 1.06 \times 10^6\, c^2$ for $0.02\ \% < c < 0.1\ \%$. For $c > 0.1$ % the curve T_c versus c can be analysed as a straight line which meets the concentration axis at a critical concentration c_0 (Fig. 3), below which the ferromagnetic state disappears rapidly because T_c varies like c^2. These properties are similar to those of AuFe and CrFe alloys. They imply the existence of a critical range beyond which two impurities atoms are not necessarily ferromagnetically coupled. This critical range is approximately equal to 15-20 Å since $c_0 \simeq 1/z$ with $z \simeq 1\,000$. For very low concentrations one should observe the antiferromagnetic state of dilute alloys. This is clearly shown by specific heat data, but because of statistical fluctuations of concentration many little ferromagnetic regions will exist in the alloy and then the antiferromagnetic state will be more difficult to observe by susceptibility measurements which are mainly sensitive to the presence of these regions with strongly superparamagnetic behaviour. However, at very low temperatures, the temperature T_N at which the curves $1/\chi(T)$ deviate from Curie-Weiss law is proportional to the concentration (Fig. 4) $T_N \simeq 2\,600$ XC, this can be compared to the

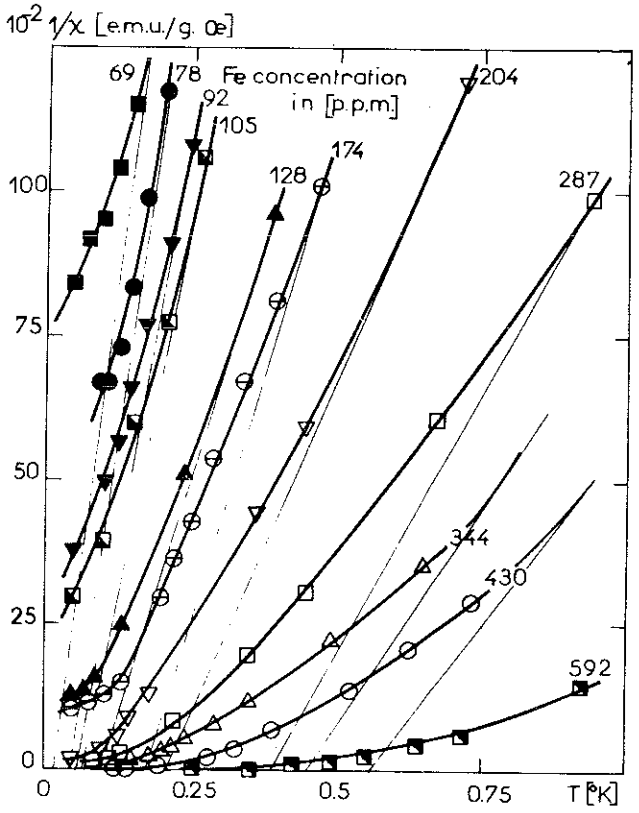


FIG. 4. — Reciprocal initial susceptibility v. s. temperature below 1 K. The straight lines represent the high temperature Curie-Weiss law.

results of CuMn and AuFe alloys. The magnetization curve of a 0.006 9 at. % alloy at 0.05 K varies less rapidly than the Brillouin function for $J = 5$. This may be the indication of the existence of antiferromagnetic interactions.

To conclude, we have shown that the saturation magnetic moment per iron atom in PdFe alloys is constant and equal to 10 μ_B for $c < 0.2$ %. The effective moment deduced from the Curie constant has an average value of 13 μ_B. The ferromagnetic state begins to disappear below a critical concentration corresponding to an average distance between impurity atoms of 15-20 Å. It is possible that impurity atoms at a distance larger than 15-20 Å interact antiferromagnetically with an RKY type interaction. A study at concentrations lower than 70 ppm will be necessary to confirm this assumption.

DEUXIEME PARTIE : LESALLIAGES Pd-Ni

I - INTRODUCTION

Le problème de l'apparition du magnétisme dans les alliages dilués à fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales au cours des dernières années. Les conditions d'apparition du moment magnétique sur une impureté diluée dans une matrice donnée ont été étudiés dans le cadre de différents modèles par FRIEDEL, ANDERSON, WOLFF. Afin d'expliquer l'existence du minimum de la résistivité des alliages contenant des impuretés magnétiques, KONDO [1] a développé un modèle dans lequel il suppose que l'impureté porte un moment de spin S. Elle interagit avec les électrons de conduction de spin s par l'intermédiaire d'une interaction d'échange J. L'hamiltonien du système s'écrit $-JS\Delta$ Dans le cas d'un couplage antiferromagnétique entre l'impureté et les électrons de conduction, ce modèle rend bien compte du minimum de résistivité mais fait apparaître une divergence logarithmique dans la résistivité en dessous d'une température caractéristique T_K. Des tentatives théoriques ont été faites par la suite pour préciser l'état de l'impureté isolée à T = 0 afin de lever ces divergences. Partant d'un point de vue différent, LEDERER et MILLS [2] se sont placés dans le cas d'une impureté non magnétique à T = 0 et ont calculé dans le modèle de WOLFF la susceptibilité dynamique locale $\chi(q, q', \omega)$ réponse de l'impureté à un champ magnétique non uniforme, dépendant du temps $h(\omega, q)$. $\chi(q, q', \omega)$ est reliée aux fluctuations locales de spin. A cause de l'existence d'une interaction de COULOMB U intraatomique au site de l'impureté $\chi(R = R' = 0)$ est localement renforcée et multipliée par le facteur $(1 - U\rho_d)^{-1}$ où ρ_d est la densité d'états d au niveau de FERMI. Les fluctuations de spin locales ont un certain temps de vie τ_{sf} tel que [2] :

$$\hbar\tau_{sf}^{-1} = (1-U\rho_d)/\pi\rho_d$$

On voit que l'existence d'une interaction de COULOMB intraatomique U se traduit par une augmentation de τ_{sf}. Lorsque $U\rho_d \to 1$ τ_{sf} devient infini et un moment localisé stable apparaît sur l'impureté. Cependant, dans la réalité le moment n'apparaît pas brusquement pour $U_{\rho_d} = 1$. Selon le point de vue de RIVIER et ZUCKERMAN [3] les fluctuations locales de spins se superposent aux fluctuations thermiques. Si l'on caractérise les fluctuations de spin locales par une température de fluctuation T_{sf} telle que $\hbar\tau_{sf}^{-1} = k_B T_{sf}$ on voit qu'à $T \ll T_{sf}$ elles sont beaucoup plus rapides que les fluctuations thermiques, donc dans une mesure de susceptibilité statique, l'impureté apparaît comme non magnétique.

A $T >> T_{sf}$ c'est l'inverse qui se produit et l'impureté a un comportement magnétique. Le système Pd-Ni a été au centre du problème des fluctuations de spin, comme le système Cu-Fe l'a été pour l'effet KONDO. C'est en effet dans le système Pd-Ni qu'a été mise pour la première fois en évidence la variation en T^2 de la résistivité à $T < T_{sf}$ et montré l'accroissement considérable de ce terme par rapport à celui de la matrice quand on ajoute une faible quantité de nickel (moins de 1 %) (4). Par la suite nos mesures de susceptibilité paramagnétique à basse température ainsi que nos mesures de chaleur spécifique électronique (5,6) ont permis, en montrant que l'accroissement de ces grandeurs par rapport au palladium est proportionnel à la concentration en dessous de 1 %, d'affirmer la validité de la théorie de LEDERER-MILLS des fluctuations locales de spin par opposition aux théories non locales (7) applicables seulement aux métaux purs.

Dans le système Pd-Ni, les paramètres physiques (largeur de bandes, force de l'interaction coulombienne) excluent l'utilisation d'un Hamiltonien Kondo, basé sur une approximation ionique de "couplage fort" (interaction coulombienne grande devant la largeur de bande). Son étude a montré que toutes les lois en température des différentes propriétés (de transport ou thermodynamiques) avaient un comportement régulier, avec des puissances entières de T ; ces résultats expérimentaux ont joué un rôle important pour suggérer que les systèmes "KONDO" comme Cu-Fe étaient aussi justifiables d'une description en fluctuations locales de spin ; enfin l'intérêt supplémentaire du système Pd-Ni est que la matrice est elle-même presque ferromagnétique, de sorte que les effets de fluctuations de spin y dominent beaucoup de propriétés basse température ce qui permet une analyse semi quantitative des variations relatives dues à l'impureté.

Les théories KONDO ou LSF s'appliquent uniquement dans le cas où les interactions entre impuretés sont négligeables, c'est-à-dire dans la limite des grandes dilutions. Dans la réalité, ces interactions peuvent masquer les effets à une impureté. Une idée de la portée et de la grandeur des interactions peut être obtenue par la mesure de la concentration critique et de la température de fluctuation (ou de KONDO) dans la limite $c \to 0$ (8).

BLANDIN et LEDERER ont en effet montré théoriquement [9] que l'interaction entre deux impuretés de nickel même non magnétiques peut provoquer l apparition des moments sur chacun des atomes en interaction.
Nous avons poursuivi l'étude du système Pd-Ni dans cette voie afin de déterminer l'influence des interactions entre atomes de nickel sur l'apparition du magnétisme. Nous avons étudié particulièrement les effets d'environnement sur une impureté. Nous avons également cherché à déterminer si dans le système Pd-Ni tout comme dans de nombreux autres systèmes l'apparition du magnétisme s'accompagne de la création de moments géants et si la transition vers le magnétisme est brutale ou non. Dans la suite nous présentons en détails nos résultats expérimentaux en relation avec ceux d'autres auteurs. Nous proposons un modèle simple pour les interpréter.

II - DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Préparation des échantillons

Nous avons préparé deux séries d'échantillons :

a) La première série comporte onze échantillons (ϕ 7 mm, longueur 20 mm) de concentration comprise entre 0,2 et 15 % at de nickel. Ces échantillons élaborés à partir de palladium JOHNSON - MATHEY de pureté nominale 99.999 % ont servi à la fois aux mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Ils ont été fondus en creuset d'alumine pure, à 1 650°C pendant une heure. L'analyse des courbes d'aimantation, notamment dans la région c << 1.5 % at montre qu'il existe une petite contribution à l'aimantation rapidement saturée, figure (1) dans moins de 5 kOe à T < 2K, correspondant à une concantration de fer comprise entre 50 et 70 ppm at. Le fer a été introduit au cours de l'élaboration. Cette présence du fer a également été confirmée par analyse par activation.

b) La deuxième série se compose de quatre échantillons : 0.2 ; 0.5 ; 1 et 1.3 % at élaborés au four à induction (7) par une technique de semi-lévitation, de façon à éviter toute introduction de fer par le creuset. Ils ont été ensuite amenés à la forme cylindrique par usinage ($\phi \simeq$ 3mm, longueur $\simeq$ 13 mm). Nous verrons par la suite qu'ils contiennent au maximum 13 à 15 ppm at de fer.

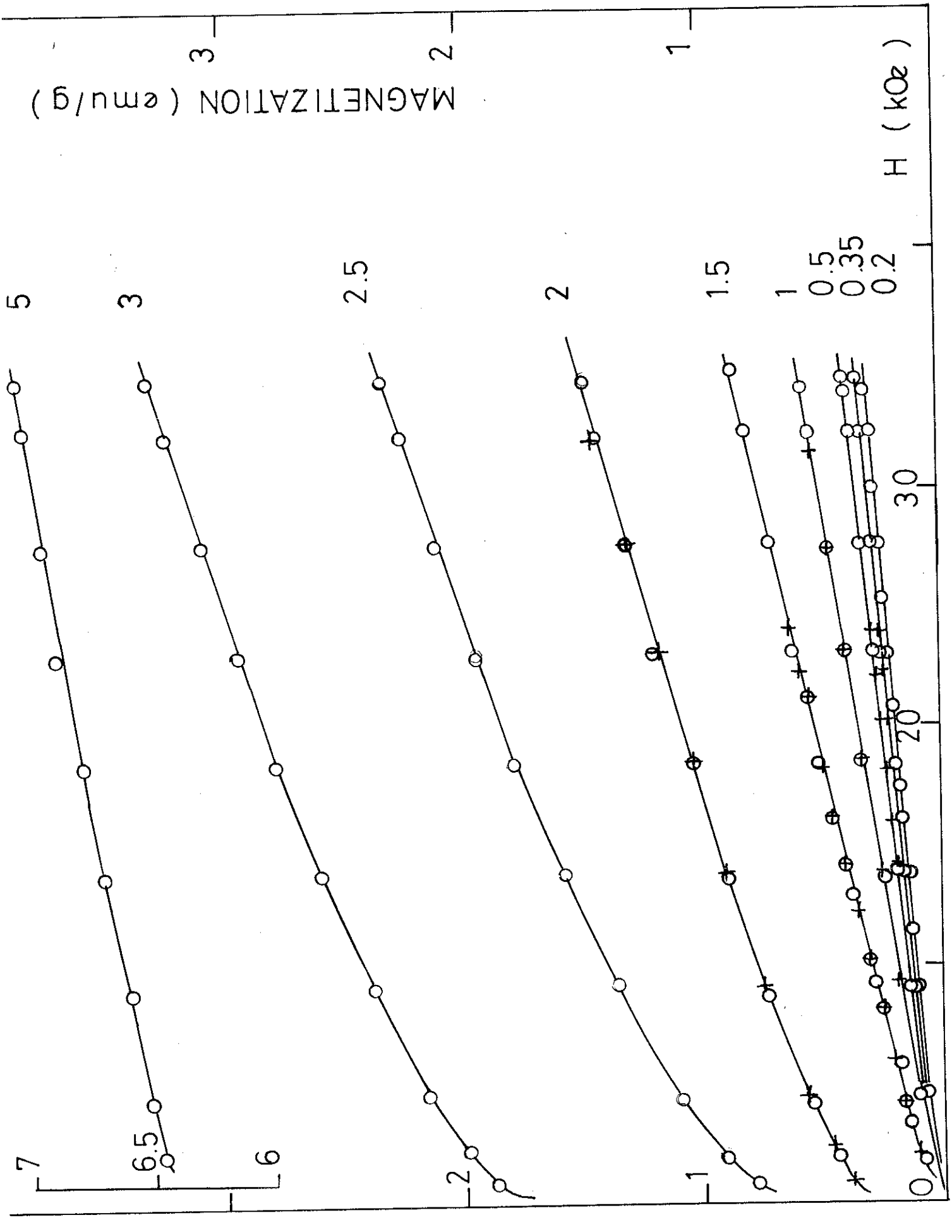
2.2 Appareillage de mesure

Les appareils de mesure de l'aimantation entre 0 et 35 kOe d'une part (10), 0 et 75 kOe d'autre part (11) ont été décrits par ailleurs, ainsi que l'appareillage de mesures de la chaleur spécifique (12).

Pour les mesures de susceptibilité entre 4 et 300K nous avons utilisé une balance de translation (13). La mesure se fait en champ fixe (h = 9 750 Oe) et à température variable. La précision sur la susceptibilité χ_{all} (T) est de l'ordre de 0.1 %. Bien entendu la précision sur la différence $\Delta\chi = \chi_{all} - \chi_{Pd}$ peut être nettement plus mauvaise et atteindre quelques pourcents surtout à haute température quand $\chi_{all}(T) \sim \chi_{Pd}$.

L'échantillon fixé sur un équipage mobile est placé dans une enceinte étanche contenant de l'hélium sous faible pression qui assure le contact thermique avec le bain d'hélium liquide à 4K. Entre 4 et 20K la température de l'échantillon est contrôlée par le réglage du débit de pompage du gaz d'échange. Le thermomètre utilisé est une résistance de carbone. Au-dessus de 20K on utilise un circuit de chauffage supplémentaire. Le thermomètre est une résistance de platine. Dans tous les cas, on fait la mesure de la susceptibilité après avoir stabilisé la température. La température la plus basse est de l'ordre de 4,5K, la plus haute de 300K. Au cours d'une mesure, les fluctuations de température enregistrées ne dépassent pas 0.1K dans toute la gamme.

Figure 1


MAGNETIZATION (emu/g)
H (kOe)
0
10
20
30
1
2
3
0.2
0.35
0.5
1
1.5
2
2.5
3
5
6
6.5
7

III - RESULTATS

3.1 Les effets à une impureté

3. 1. 1. Etude des courbes d'aimantation

La figure (1) montre les courbes d'aimantaion des échantillons de concentration y_{Ni} comprise entre 0.2 et 5 % at, mesurées entre 0 et 35 kOe à 1.2 et 0.1 K.

Pour $y_{Ni} \lesssim 1$ % on constate qu'à la précision expérimentale près, l'aimantation est à peu près proportionnelle au champ.

Pour $y_{Ni} > 1$ %, il n'y a plus proportionnalité et on constate de plus que l'aimantation ne dépend pas de la température entre 0.1 et 1.2 K pour des champs supérieurs à environ 2 kOe dans la gamme $1\ \% < y_{Ni} < 2\ \%$. En dessus de 2 kOe, l'aimantation à 1.2K commence à être inférieure à l'aimantation à 0.1K figure (2). Cet effet est probablement dû à la présence d'impuretés magnétiques. Il montre qu'à $y_{Ni} \gtrsim 1$ % les atomes magnétiques en petit nombre sont associés à des moments géants puisqu'ils sont saturés aussi facilement en faible champ à 1.2K et que la contribution à l'aimantation indépendante de la température, au-dessus de 2 kOe est paramagnétique. La courbure observée dans l'aimantation en fonction du champ est dûe aux atomes non magnétiques. Sur la figure (3), nous avons représenté les courbes d'aimantation entre 0 et 75 kOe, à 1.2K, des échantillons de concentration comprise entre 0.2 % et 1.5 %. Ces courbes confirment bien que l'aimantation paramagnétique n'est pas tout à fait proportionnelle au champ. Nous représentons l'aimantation entre 0 et 35 kOe par une loi de la forme :

$$\sigma(h, T, y_{Ni}) = m(h, T, y_{Ni}) + \chi(y_{Ni}) \cdot h$$

dans laquelle h est le champ appliqué, $m(h, T, y_{Ni})$ une aimantation qui se sature assez vite à basse température ($T < 2K$). La quantité $\chi(y_{Ni})$ indépendante de T en dessous de 2K est la pente $d\sigma/dh$ mesurée entre 20 et 35 kOe.

Figure 2

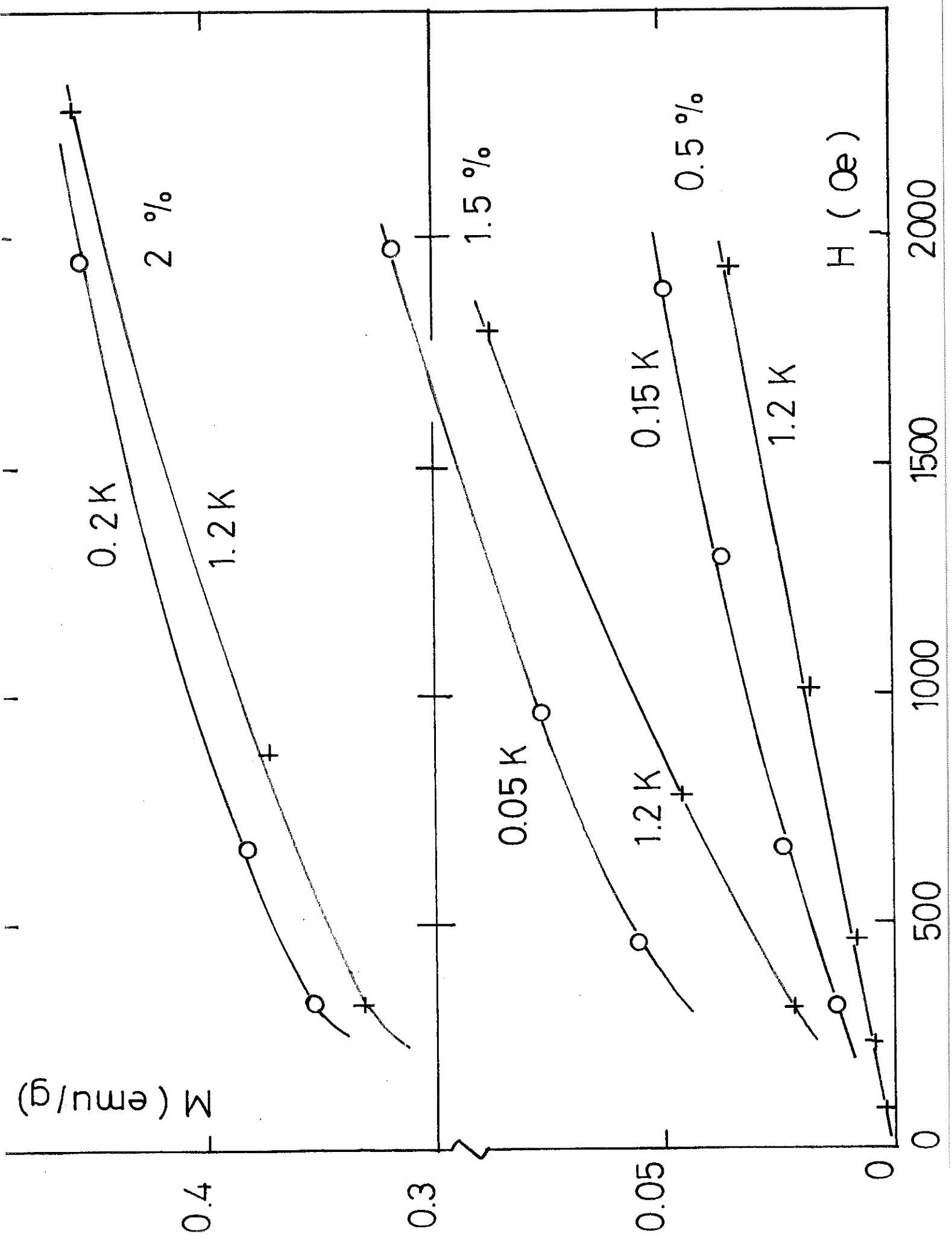
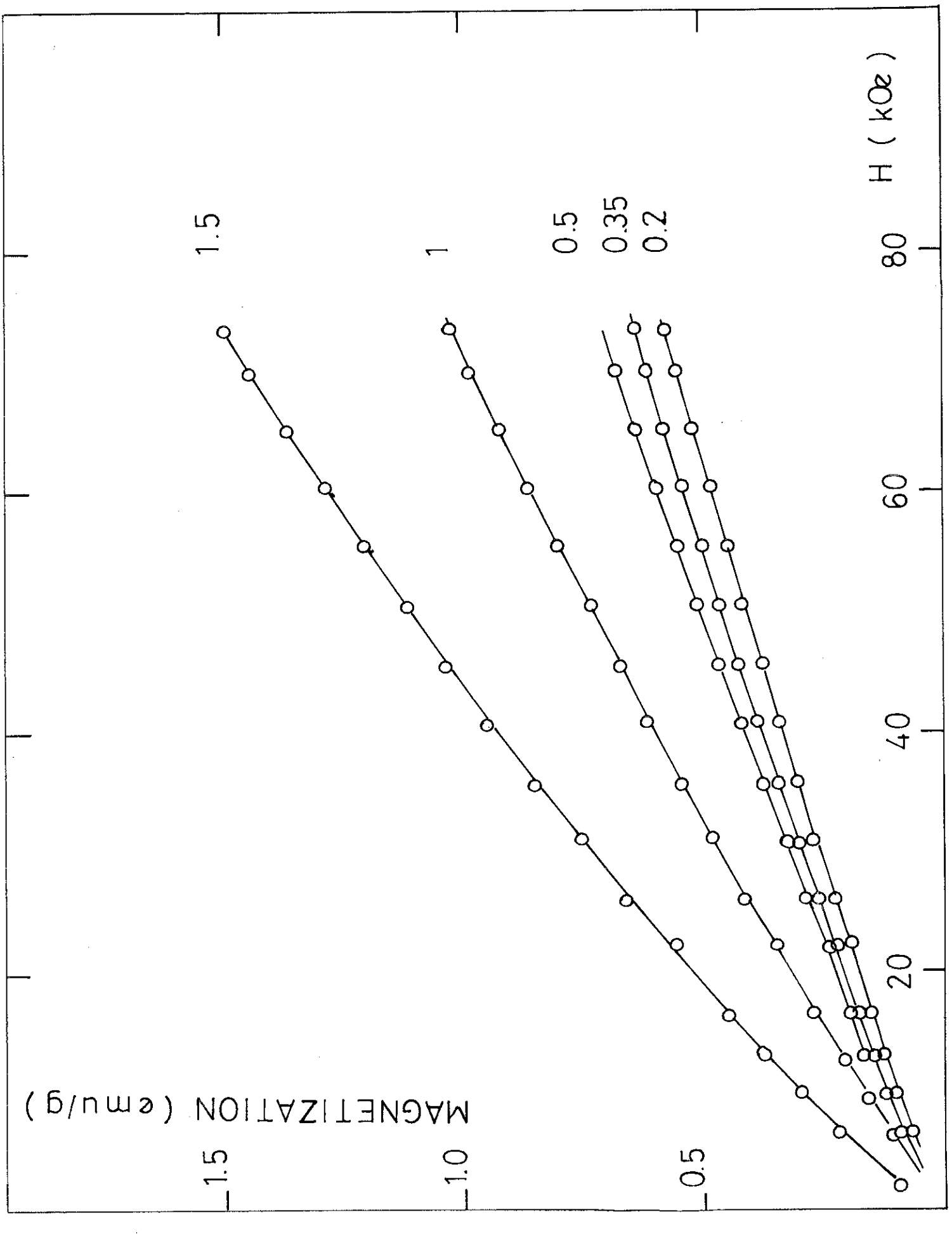

M (emu/g)
0.4
0.3
0.05
0
0
500
1000
1500
2000
H (Oe)
2 %
1.5 %
0.5 %
0.2 K
1.2 K
0.05 K
0.15 K
1.2 K
1.2 K

Figure 3



En réalité l'équation (1) n'est qu'une représentation approchée de l'aimantation car $\chi(y_{Ni})$ dépend un peu du champ. Sa valeur mesurée dans 70 kOe est légèrement plus petite que la valeur mesurée entre 20 et 35 kOe. Mais, pour les concentrations inférieures à 1 %, la variation est faible et la quantité [illegible] 35 kOe donne une bonne idée de la susceptibilité paramagnétique. L'aimantation à saturation a été déterminée en extrapolant à champ nul la partie de la courbe d'aimantation comprise entre 20 et 35 kOe et de pente $\chi(y_{Ni})$. L'ensemble des résultats concernant $\chi(y_{Ni})$; ainsi que la chaleur spécifique a fait l'objet de plusieurs publications (5, 6, 14).

a) La susceptibilité paramagnétique

Elle est proportionnelle à la concentration jusqu'à 0.5 % at environ. On en déduit l'accroissement relatif

$$\frac{1}{y_{Ni}} \frac{\Delta\chi}{\chi_{Pd}} = 87 \quad \text{où} \quad \Delta\chi = \chi(y_{Ni}) - \chi_{Pd}$$

Au-delà de 0.5 % $\chi(y_{Ni})$ croît plus vite que la concentration. Elle présente un maximum entre 2.5 et 3 % et ensuite décroît rapidement pour atteindre à peu près la valeur de la susceptibilité du palladium vers 10 % at.

b) L'aimantation à saturation $\sigma_s(y_{Ni})$

L'étude de $\sigma_s(y_{Ni})$ nécessite que l'on fasse la correction de l'aimantation due aux impuretés de fer : nous verrons plus loin à propos des propriétés des alliages ternaires $Pd Ni_y Fe_x$ que le moment moyen par atome de fer varie linéairement avec la concentration de nickel y_{Ni} suivant la loi :

$$\bar{\mu}_{Fe}(\mu_B) = 10 + 500\, y_{Ni} \qquad (2)$$

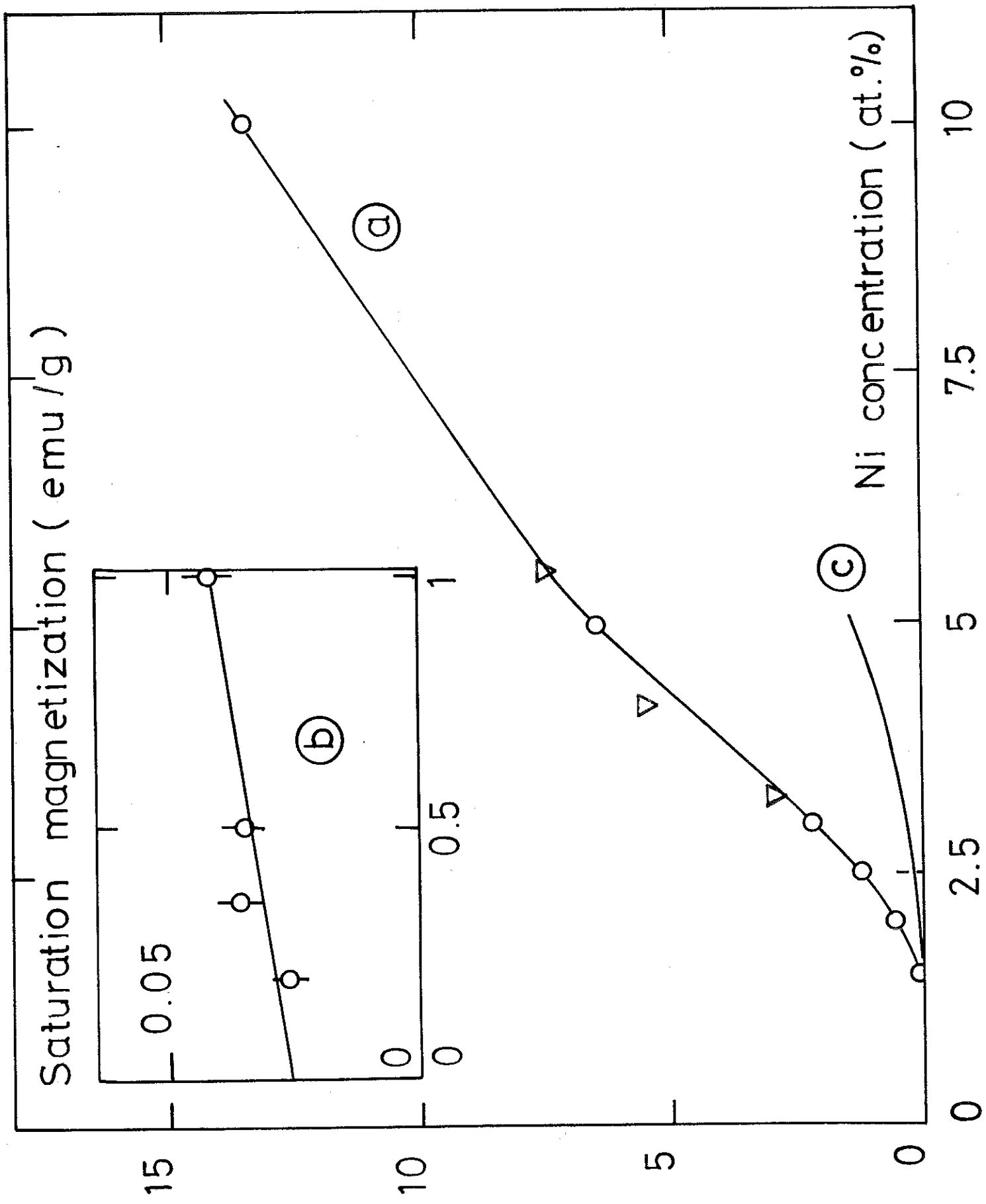
Par conséquent, ici, l'aimantation σ_{Sfer} due au fer varie aussi linéairement avec y_{Ni}

$$\sigma_{Sfer} = N_0 x_{fer} \mu_B (10 + 500\, y_{Ni}) \qquad (3)$$

où N_0 est le nombre d'Avogadro. Sur la figure (4b) nous avons porté l'aimantation à saturation mesurée jusqu'à 1 % at. L'ordonnée à l'origine de la droite vaut :

$$\sigma_0 = N_0 x_{fer} \mu_B \times 10$$

Figure 4


Saturation magnetization (emu / g)
Ni concentration (at.%)
a
b
c
0
5
10
15
0
2.5
5
7.5
10
0
0.05
0
0.5
1

On mesure σ_0 = (0.026 $\pm$ 0.003) uem/g et on en déduit :

$$x_{Fer} \simeq 50 \text{ ppm}$$

On note que la pente mesurée $\Delta\sigma_{Sfer}/\Delta y_{Ni}$ vaut (1.4 $\pm$ 0.2) uem/g en bon accord avec la valeur calculée par (3): $(\Delta\sigma_{Sfer}/\Delta y_{Ni})_{calculée} = 1.4$. Le fait que la loi (3) soit bien vérifiée prouve que la concentration d'impuretés de fer est à peu près la même pour tous les échantillons. Nous admettons que cette loi est vérifiée jusqu'à 2.5 % et nous pouvons alors en déduire l'aimantation à saturation due au nickel en soustrayant l'aimantation due au fer, calculée par la formule (3), de l'aimantation mesurée (Tableau 1).

TABLEAU I

Concentration nominale de nickel (% at)	σ_S mesurée (uem/g)	σ_S corrigée (uem/g)
1.5	0.08 $\pm$ 0.008	0.034 $\pm$ 0.012
2	0.515 $\pm$ 0.01	0.462 $\pm$ 0.013
2.5	1.17 $\pm$ 0.02	1.11 $\pm$ 0.03

Pour les concentrations bien inférieures ou égales à 1 %, la contribution due aux atomes de nickel magnétiques est très faible, négligeable par rapport à celle qui est due au fer. Par contre, comme le montre le tableau (1) la correction due au fer est totalement négligeable au-delà de 2.5 %.

3. 1. 2. La chaleur spécifique

La chaleur spécifique mesurée entre 0.3 et 3K (5, 6) peut se mettre sous la forme habituelle, dans la limite de précision des mesures :

$$C_v/T = \gamma(y_{Ni}) + \beta(y_{Ni}) \cdot T^2 \qquad (4)$$

pour tous les échantillons étudiés.

L'expression (4) peut s'écrire sous une forme un peu différente :

$$C_v/T = \gamma(y_{Ni}) + [\beta_{Pd} - \Delta\beta(y_{Ni})] \cdot T^2 \qquad (5)$$

où β_{Pd} est le terme de réseau du palladium pur et $\Delta\beta$ la différence $\beta_{Pd} - \beta(y_{Ni})$. En dessous de 0.5 % le terme électronique est linéaire en Y_{Ni} et tel que

$$\frac{1}{\gamma_{Ni}} \frac{\Delta\gamma(y_{Ni})}{\gamma_{Pd}} = 15$$

Quant au terme $\Delta\beta(y_{Ni})$ de l'équation (5), il est également proportionnel à la concentration jusqu'à 2 % (6).

En ce qui concerne la précision des mesures, nous avons souligné (6) que l'appareillage, bien que mesurant la chaleur spécifique en dessous de 1 K à mieux que 1 %, (comme le montrent nos résultats de γ pour le cuivre et les alliages de Pd, en excellent accord avec la littérature) semble introduire une erreur systématique au-dessus de 1 K qui se porte entièrement sur le terme en T^3. Dans le cas du cuivre, cette erreur est de ± 3 % environ sur la chaleur spécifique totale à 3 K. Pour les alliages de palladium (Pd-Ni et Pd-Fe) l'erreur qui en résulte sur le terme en βT^3 est importante car même à 3 K ce terme est beaucoup plus petit que le terme électronique γT. C'est en quelque sorte un terme correctif au terme linéaire en T. Par exemple pour l'échantillon Pd-Ni 2 % on trouve à 3 K : γT = 39.4 mJ/mole K et βT^3 = 2.3 mJ/mole K seulement. La mesure de la chaleur spécifique du palladium pur nous a ainsi conduits à une valeur de la température de DEBYE Θ_D = 237 K bien plus faible que celle qui est donnée dans la littérature : Θ_D = 272 K. Nous avons interprété ce désaccord (6) par la présence possible d'impuretés de fer dans les échantillons mesurés par les autres auteurs. En effet, une étude systématique sur des échantillons de palladium très purs, ainsi que sur un échantillon Pd-Cu 1.5 % avait montré une très bonne reproductibilité de nos mesures et donné une bonne confiance dans la variation d'un échantillon à l'autre du terme en T^3 de la chaleur spécifique avec la concentration. Des mesures récentes (16) ont montré sur un échantillon de Pd très pur mesuré entre 1 et 30 K que la valeur de Θ_D est en réalité 272 K, d'autres mesures sur des alliages Pd-Ni (17) ont confirmé le fait que nos valeurs du coefficient β sont majorées systématiquement. Cependant, la variation relative observée (17) $\frac{1}{\gamma_{Ni}} \frac{d\beta}{\beta_{Pd}} = -12$ est proche de celle que nous avions donnée (6) : $15 < -\frac{1}{\gamma_{Ni}} \frac{d\beta}{\beta_{Pd}} < 20$

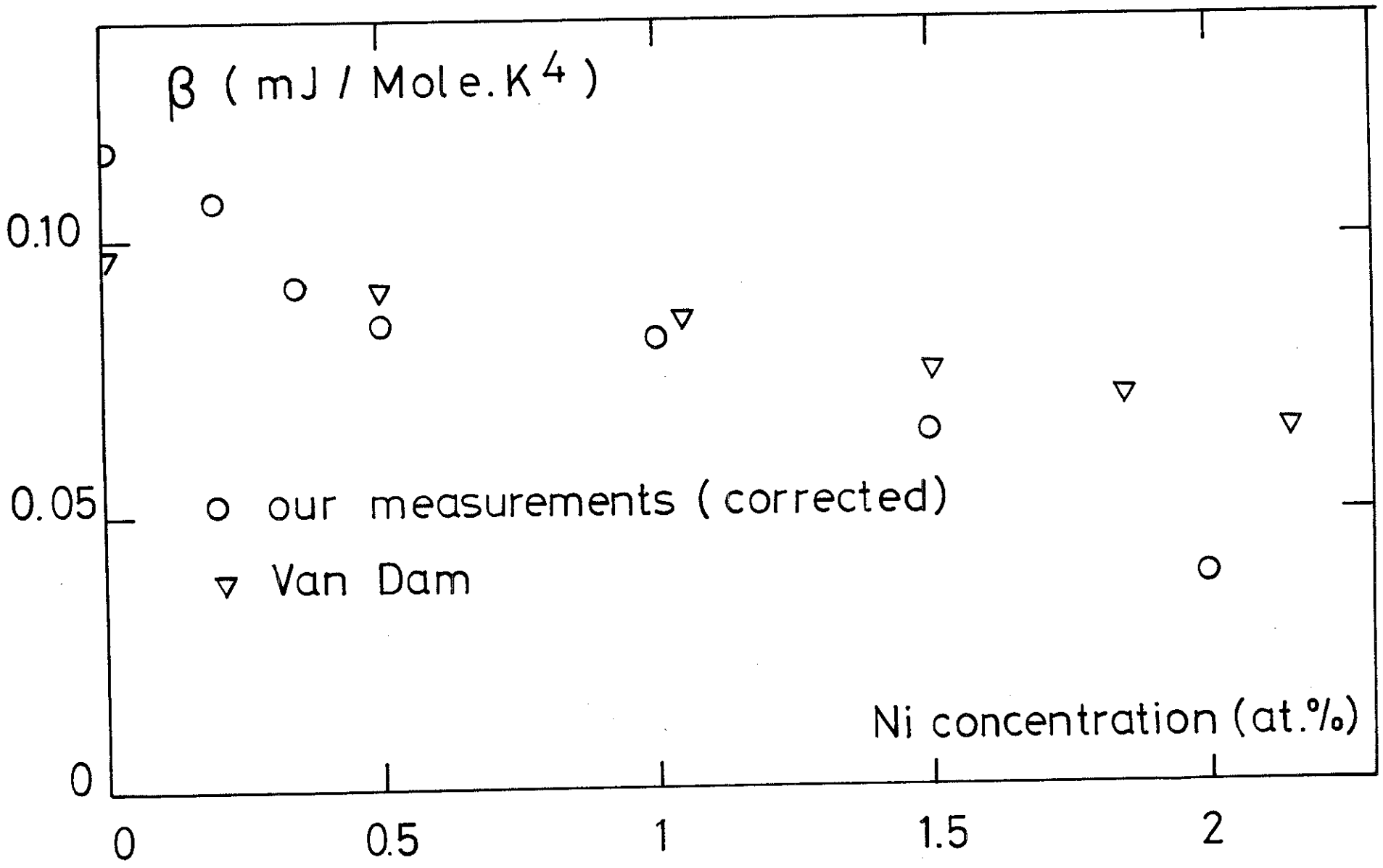

β (mJ / Mole.K 4)
0.10
0.05
0
o our measurements (corrected)
▽ Van Dam
Ni concentration (at.%)
0
0.5
1
1.5
2

Figure 5

Nous pouvons donc calculer l'erreur systématique relative sur le terme βT^3 en écrivant que l'erreur sur la chaleur spécifique se reporte entièrement sur ce terme :

$$\frac{d(\beta T^3)}{\beta T^3} = \frac{d\beta}{\beta} = \frac{dC_v}{C_v - \gamma T} \qquad (6)$$

avec $dC_V = 0.03\ C_V$ et T = 3K. C_V est la chaleur spécifique totale. Sur la figure (5), nous avons porté les valeurs de β corrigée, données par :

$$\beta_{corr} = \beta_{mesurée} \left(1 - \frac{d\beta}{\beta} \right)$$

en fonction de la concentration ainsi que celles de VAN-DAM [17] obtenues dans une gamme de températures un peu plus élevée. L'accord n'est pas mauvais ce qui démontre que la reproductibilité de nos mesures sur divers échantillons prouvait effectivement que les variations observées dans le terme en T^3 existent bien.

3. 1. 3. Les mesures de susceptibilité au-dessus de 4K

Nous avons effectué des mesures entre 4 et 300 K dans le but de vérifier notamment si la susceptibilité $\Delta\chi = \chi(y_{Ni}, T) - \chi_{Pd}(T)$ due aux impuretés de nickel suit ou non une loi de CURIE-WEISS à $T >> T_{sf}$ et de déterminer T_{sf} la température de fluctuation dans la limite des faibles concentrations.

a) La susceptibilité du palladium pur

La figure (6) montre la susceptibilité d'un échantillon de palladium pur (JOHNSON MATHEY 99.999 % at) élaboré au four à induction. Nos valeurs sont en accord avec celles de la littérature (18). On observe un maximum à 80K environ, ainsi qu'une remontée à basse température. L'origine du maximum n'est pas très bien établie. Certains auteurs (19) ont proposé une forme de bande particulière pour l'expliquer. Plus récemment on a attribué ce maximum, qui existe aussi pour d'autres métaux, à des propriétés analogues à celles des liquides de FERMI [26]. La remontée à basse température peut être attribuée uniquement aux impuretés magnétiques. Nous pouvons d'ailleurs donner un ordre de grandeur de leur concentration en supposant qu'il s'agit d'atomes

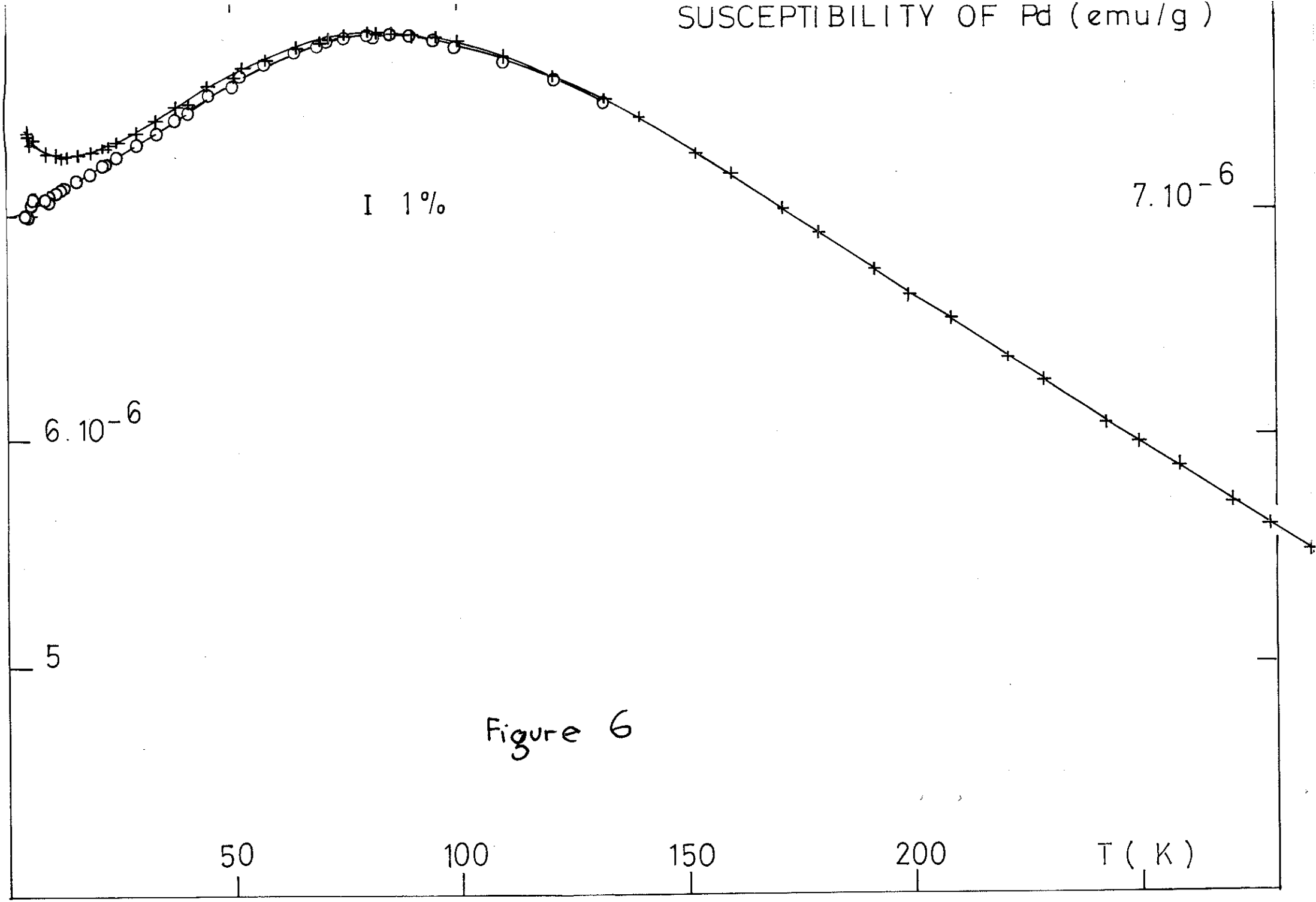


Figure 6

de fer. Le moment associé du fer dans le palladium vaut 10 μ_B. D'autre part, l'aimantation du fer suit à peu près une loi de BRILLOUIN[21]. Connaissant la susceptibilité du palladium d'origine qui contient environ 2 ppm at de fer

$$\chi_{Pd} = (6.95 \pm 0.05)\ 10^{-6}\ \text{uem/g},$$

valeur peu dépendante de la température entre 1 et 4K à la précision des mesures près, on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{\text{mesurée}} &= 6.95\,10^{-6} + \frac{m(h)}{h} \\ m(h) &= \frac{N_0 x_{fer}}{M}\,\mu\, B_S\left(\frac{\mu h}{kT}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$$h = 9\,750\ \text{Oe}$$

M est la masse molaire du palladium, B_S la fonction de BRILLOUIN de spin S = 5. On en déduit $\chi_{Fe} \simeq 13$ ppm at. En choisissant S = 6 on trouve $\chi_{Fe} \simeq 12$ ppm at. Connaissant cette concentration en impuretés il est maintenant possible de calculer la susceptibilité du palladium à toute température à partir des égalités (7, 8) :

$$\chi_{\text{calculée}}(T) = \chi_{\text{mesurée}}(T) - \frac{m(h)}{h} \qquad (8)$$

La figure (6) montre les courbes $\chi_{\text{calculée}}(T)$ et $\chi_{\text{mesurée}}(T)$. On voit qu'au-delà de 50K, cette correction qui traduit la non proportionalité de l'aimantation au champ est bien inférieure à 1 %.

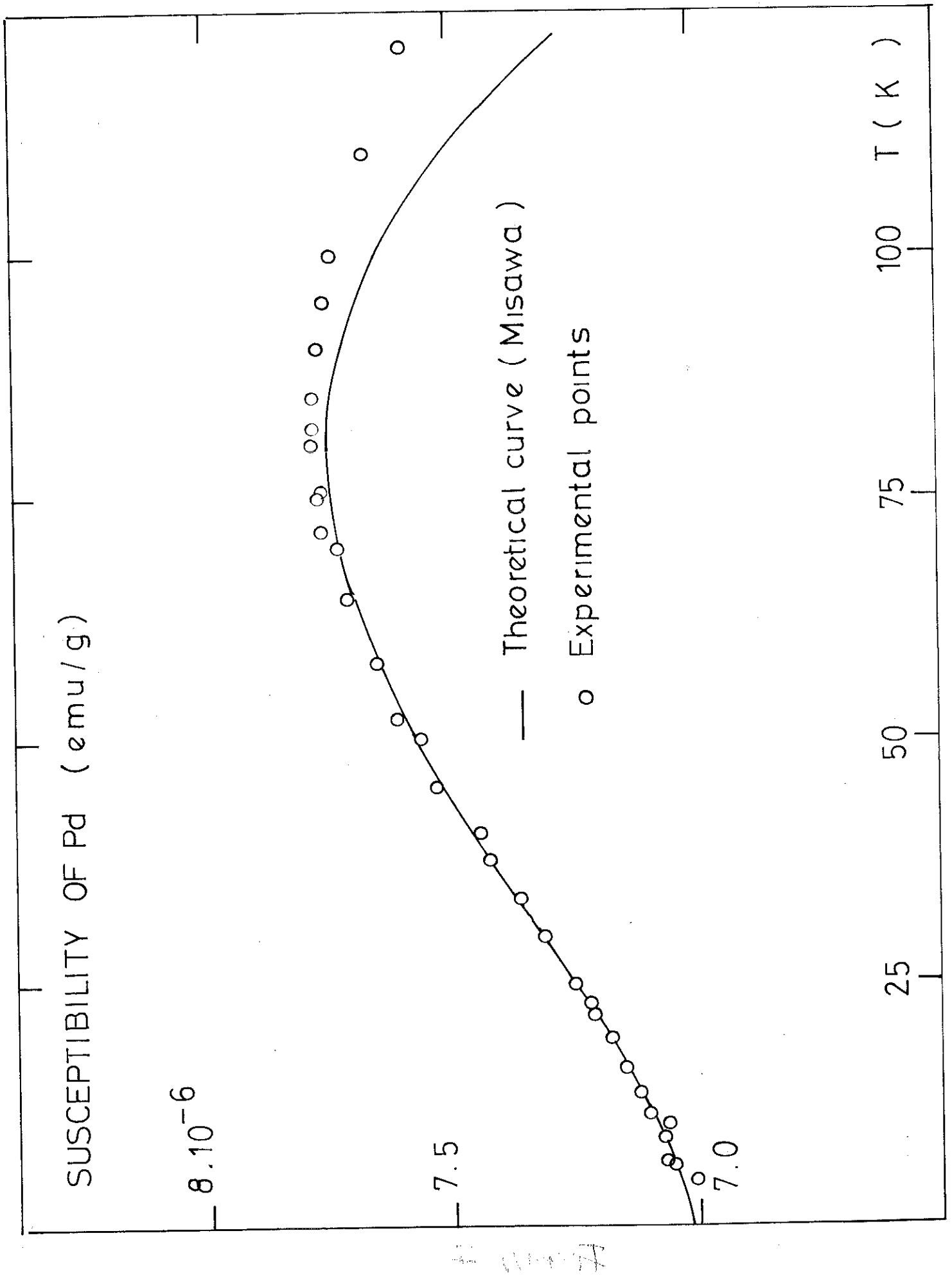
La théorie LSF (2) prévoit une variation de la susceptibilité des métaux ou alliages non magnétiques, proportionnelle à $-T^2/T_{sf}$ dans la région $T \ll T_{sf}$ (dans la pratique $T \lesssim T_{sf}/10$) où T_{sf} est la température de fluctuation du métal ou de l'alliage.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette variation dans le cas du palladium. Sur la figure (7), nous avons tracé la courbe représentant l'équation (9) calculée par MISAWA[20]

$$\chi_{Pd}(T) = \chi(0)\left(1 - m\,\frac{T^2}{T_0^2}\,\text{Log}\,\frac{T^2}{T_0^2}\right) \qquad (9)$$

avec $T_0 = 132$K, m = 0.282. On voit que jusqu'à 70K l'accord avec l'expérience est bon.

Figure 7


SUSCEPTIBILITY OF Pd (emu/g)
8.10⁻⁶
7.5
7.0
25
50
75
100
T (K)
Theoretical curve (Misawa)
o Experimental points

On pourrait obtenir un meilleur accord en ajoutant des termes d'ordre supérieur de la forme $(T/T_m)^{2n} \log(T/T_m)$. Cependant la signification physique de T_o n'est pas évidente. Elle ne semble pas pouvoir être reliée à la température de fluctuation du palladium. En réalité il s'agit ici d'un paramètre que nous avons ajusté pour obtenir le maximum de χ_{Pd} à 80K.

b) Analyse de la susceptibilité des alliages entre 4 et 300K

La figure (8) montre la susceptibilité $\chi_{alliage}$ en fonction de la température jusqu'à 300K pour les concentrations 0.2 ; 0,5 ; 1 ; 1.3 %. Nos résultats sont en bon accord quantitatif avec ceux de SHALTIEL et al [22] et montrent une forte décroissance de χ avec la température. On peut expliquer cela par une décroissance du coefficient de renforcement d'échange avec la température. Il n'existe pas actuellement de théorie permettant de calculer la variation avec la température de ce coefficient de renforcement d'échange α (T). Le modèle de KAISER et DONIACH [23] permet d'obtenir χ(T) si l'on connait déjà la variation de la résistivité avec la température ou inversement. Malheureusement, nous n'avons pas à notre disposition de données sur la résistivité des alliages Pd-Ni au-dessus de 30K. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

Afin de vérifier si la susceptibilité $\Delta\chi$(T) suit une loi de CURIE-WEISS à $T \gg T_{sf}$ nous avons tracé le diagramme $1/\Delta\chi$ en fonction de T. La figure (9) montre que ces diagrammes ne sont pas linéaires. Ce phénomène semble être dû au fait que le moment géant induit par une impureté magnétique sur le palladium dépend fortement de la température. Il a déjà été observé (22) dans les alliages Pd-Fe et Pd-Co. Sur les figures (10, 11) nous avons porté les courbes $1/\Delta\chi$ en fonction de T^2. On constate que pour les quatres alliages étudiés ces diagrammes sont linéaires avec une très bonne précision et dans une large gamme de température (pratiquement entre 50 et 800K). Nous avons également porté les points expérimentaux de SHALTIEL et al [22] qui montrent un résultat tout à fait analogue pour les échantillons de concentration 0.5 et 1 %. Le tableau (2) donne les coefficients $\chi(0)$ et T_0 de la loi empirique

$$\frac{1}{\Delta\chi} = \frac{1}{\chi(0)}\left(1 + \frac{T^2}{T_0^2}\right) \qquad (10)$$

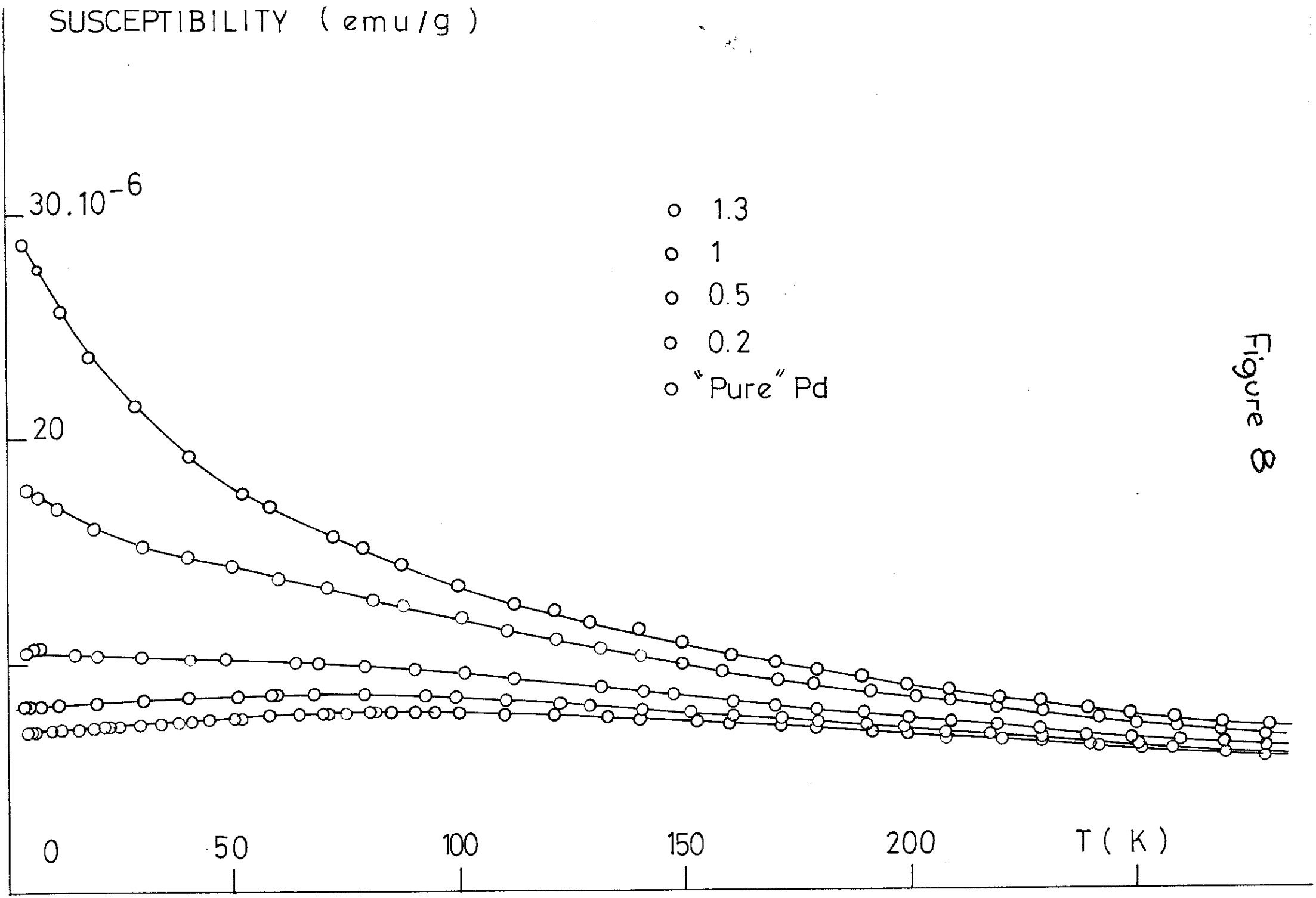

SUSCEPTIBILITY (emu/g)
30.10-6
20
1.3
1
0.5
0.2
"Pure" Pd
0
50
100
150
200
T (K)

Figure 8

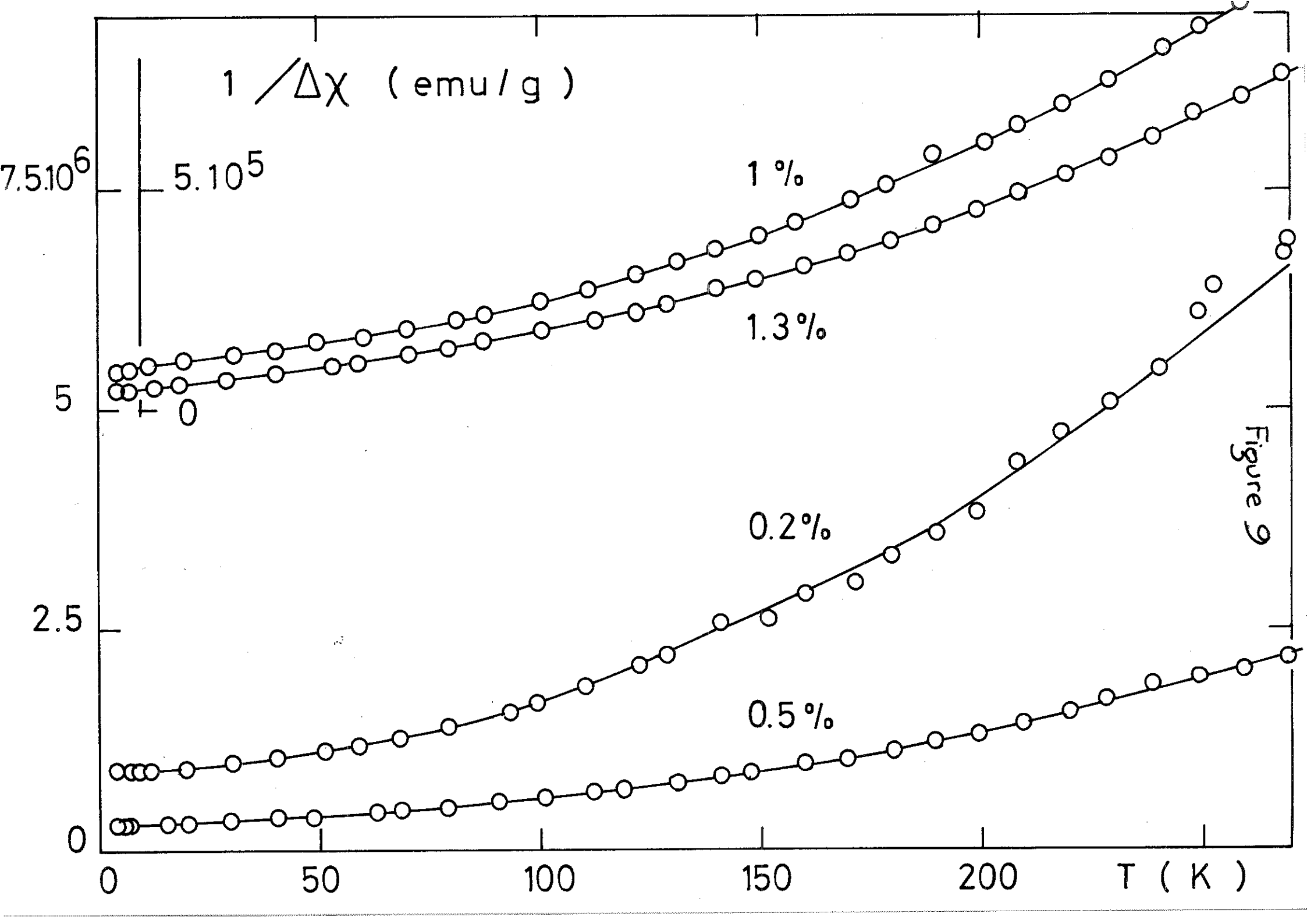


Figure 9

TABLEAU II $\chi(0)$ et T_o de la loi empirique

CONCENTRATION (% at)	$\chi(0)$ uem/g	T_o (K)
0.2	$1.1\ 10^{-6}$	108
0.5	$3.08\ 10^{-6}$	115
1	$7.71\ 10^{-6}$	104.5
1.3	$12.2\ 10^{-6}$	93.6
0.5 *	$3.57\ 10^{-6}$	113
1 *	$7.15\ 10^{-6}$	104.5

* : Echantillons de SHALTIEL et al

Nous n'avons pas d'explication pour le comportement décrit par l'équation (10). L'expression de la susceptibilité dans la théorie des fluctuations de spins : $\chi = \chi(0)\left(1 - kT^2/T_{sf}^2\right)$ n'est valable que pour $T \ll T_{sf}$, ce qui est en contradiction avec le comportement observé jusqu'à 300K.

CLOGSTON et al [24] puis DONIACH et WOHLFARTH [25] et LEDERER et BLANDIN [3] ont montré que le moment géant d'une impureté 3d magnétique, dissoute dans une matrice telle que le Pd est d'autant plus grand que la susceptibilité de la matrice est plus grande. DONIACH et WOHLFARTH [25] donnent pour le moment à saturation $\bar{\mu}$ une expression de la forme :

$$\bar{\mu} = \mu_0 (1 + a\, \chi_{Pd}) \qquad (11)$$

où μ_0 est le moment de l'élément 3d massif. Le coefficient est donné par

$$a = 2J / N_0 g^2 \mu_B^2$$

où J est une interaction d'échange moyenne entre l'impureté et la matrice.

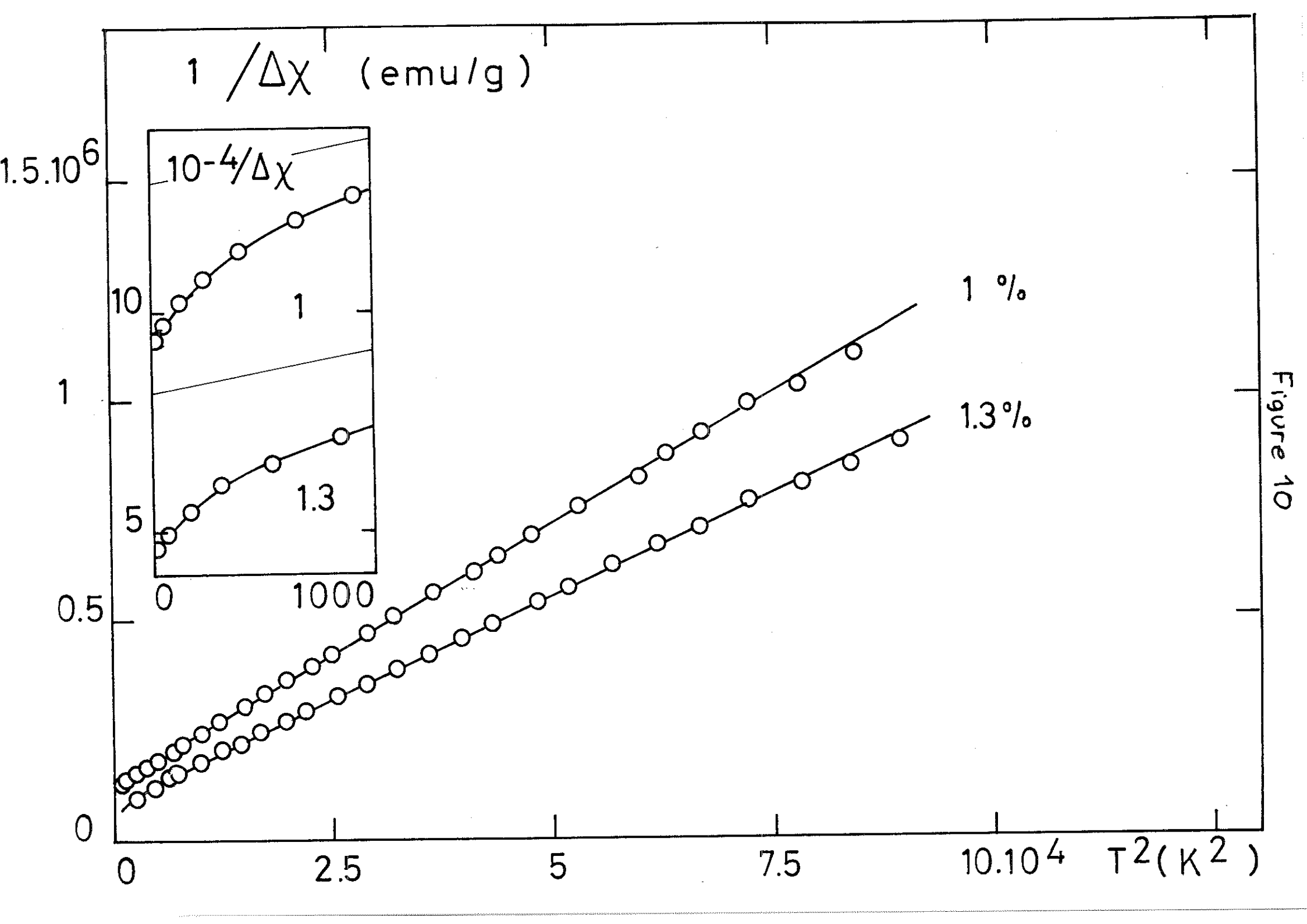

1 /Δχ (emu/g)
1.5.10^6
1
0.5
0
10^-4/Δχ
10
1
5
1.3
0
1000
1 %
1.3 %
0
2.5
5
7.5
10.10^4 T^2(K^2)

Figure 10

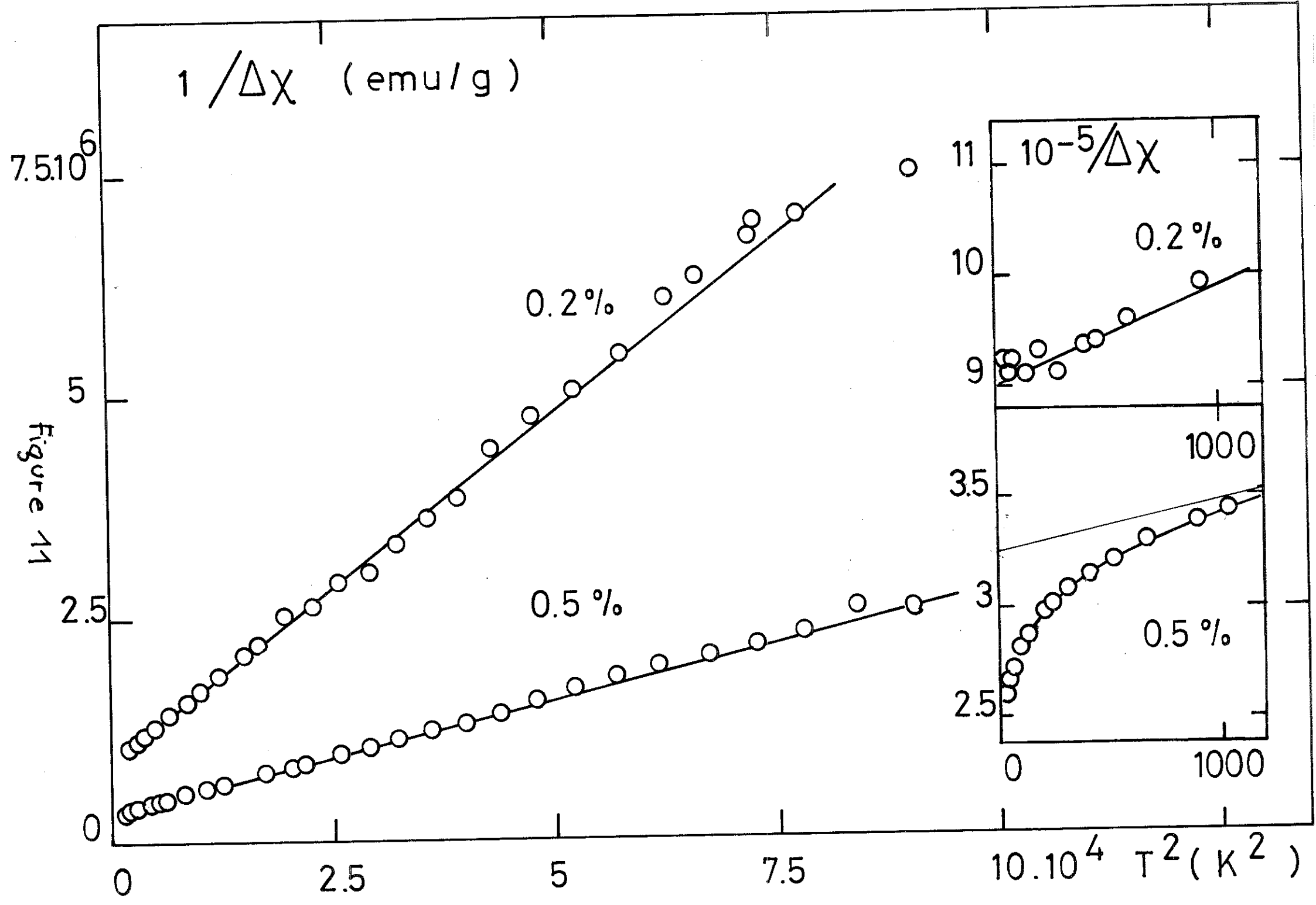

1 /Δχ (emu/g)
7.5.10^6
5
2.5
0
0
2.5
5
7.5
10.10^4 T^2 (K^2)
0.2 %
0.5 %
10^-5/Δχ
11
10
9
1000
3.5
3
2.5
0
1000
0.2 %
0.5 %

Figure 11

Comme l'ont fait CLOGSTON et al [24] pour Pd-Fe, on peut utiliser l'expression (11) à toute température et écrire pour la susceptibilité de l'alliage :

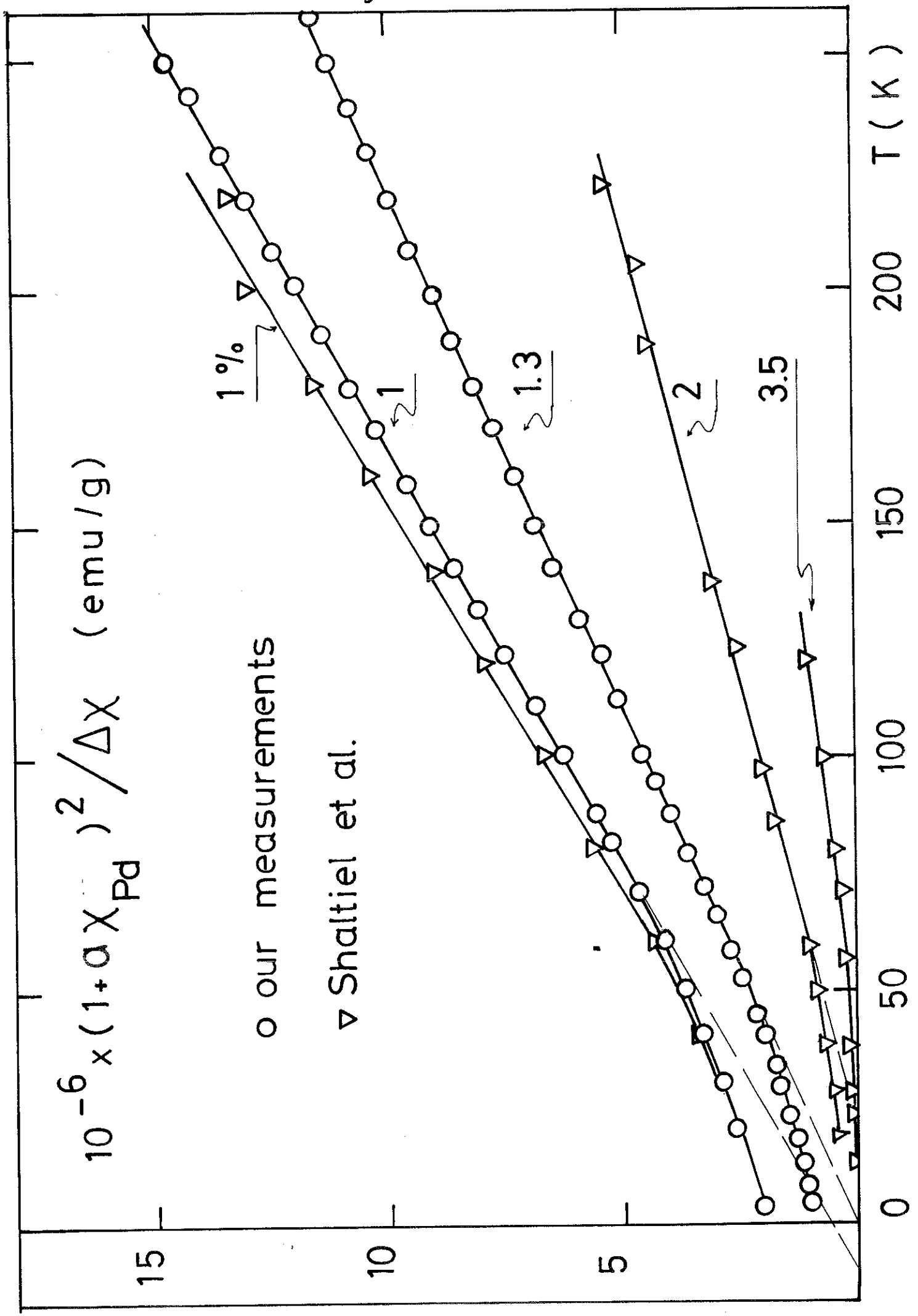
$$\Delta\chi = \frac{N_0 y_{Ni}}{3k} \quad \frac{\mu_0^2 (1+a\chi_{Pd}(T))^2}{T-\theta} \qquad (12)$$

où θ est la température de CURIE. Cette loi décrit effectivement bien la susceptibilité entre 4 et 300K des alliages Pd-Fe et Pd-Co (22). Nous avons montré également (21) que dans le cas des alliages Pd-Fe l'équation (11) est vérifiée à T = 1K avec J = 0.19 eV. Nous avons fait la même analyse pour les alliages Pd-Ni. Les figures (12, 13) montrent que les diagrammes $(1+a\chi_{Pd})^2/\Delta\chi$ en fonction de T sont bien linéaires au-dessus de 50 à 60K. Nous avons choisi le coefficient a qui donne un diagramme linéaire dans la plus grande gamme possible de température. On a trouvé $a = 0.5210^{6}$ uem/g ce qui conduit à J = 0.3 eV à comparer avec la valeur J ≃ 0.19eV obtenue dans le cas des alliages Pd-Fe. Ces deux valeurs montrent que l'interaction entre l'impureté et la matrice nécessaire à la formation du moment géant est à peu près la même pour le fer et le nickel dissous dans le palladium. Remarquons qu'on aurait pu déterminer a à partir de l'expresssion (11) connaissant le moment géant du nickel $\tilde{\mu} = 2.4\mu_B$ et $\mu_o = 0.6\mu_B$. On trouve $a = 0.4410^{6}$ uem/g en bon accord avec la valeur précédente. Cette nouvelle valeur conduit à J ≃ 0.25eV.

Finalement, on voit que la susceptibilité des alliages Pd-Ni suit une loi de CURIE-WEISS compte tenu de la variation du moment associé à chaque atome de nickel avec la température. La température θ négative est la température de fluctuation de l'alliage. La figure (14) montre les variations de $-\theta$ en fonction de la concentration pour nos alliages et ceux de SHALTIEL et al que nous avons pu analyser. La loi de CURIE-WEISS observée $\chi = C(T) / (T - \theta)$ traduit le fait qu'au dessus de la température de fluctuation θ, l'impureté apparaît magnétique. On a montré en effet (3) qu'à une température T de l'ordre de θ, le temps de vie des fluctuations de spin devient plus grand que celui des fluctuations thermiques et le moment de l'impureté apparaît comme "normal".

Aux faibles concentrations ($y_{Ni} \lesssim 0.5$ % at) θ dépend peu de la concentration et tend vers une valeur limite θ_o = 25K qui correspond à la température de fluctuation des impuretés isolées. Quand la concentration augmente, θ diminue et s'annule vers 1.3 % at, c'est-à-dire

Figure 12


$10^{-6} \times (1+a\chi_{Pd})^2/\Delta\chi$ (emu/g)
o our measurements
▵ Shaltiel et al.
1 %
1
1.3
2
3.5
15
10
5
0
50
100
150
200
T (K)

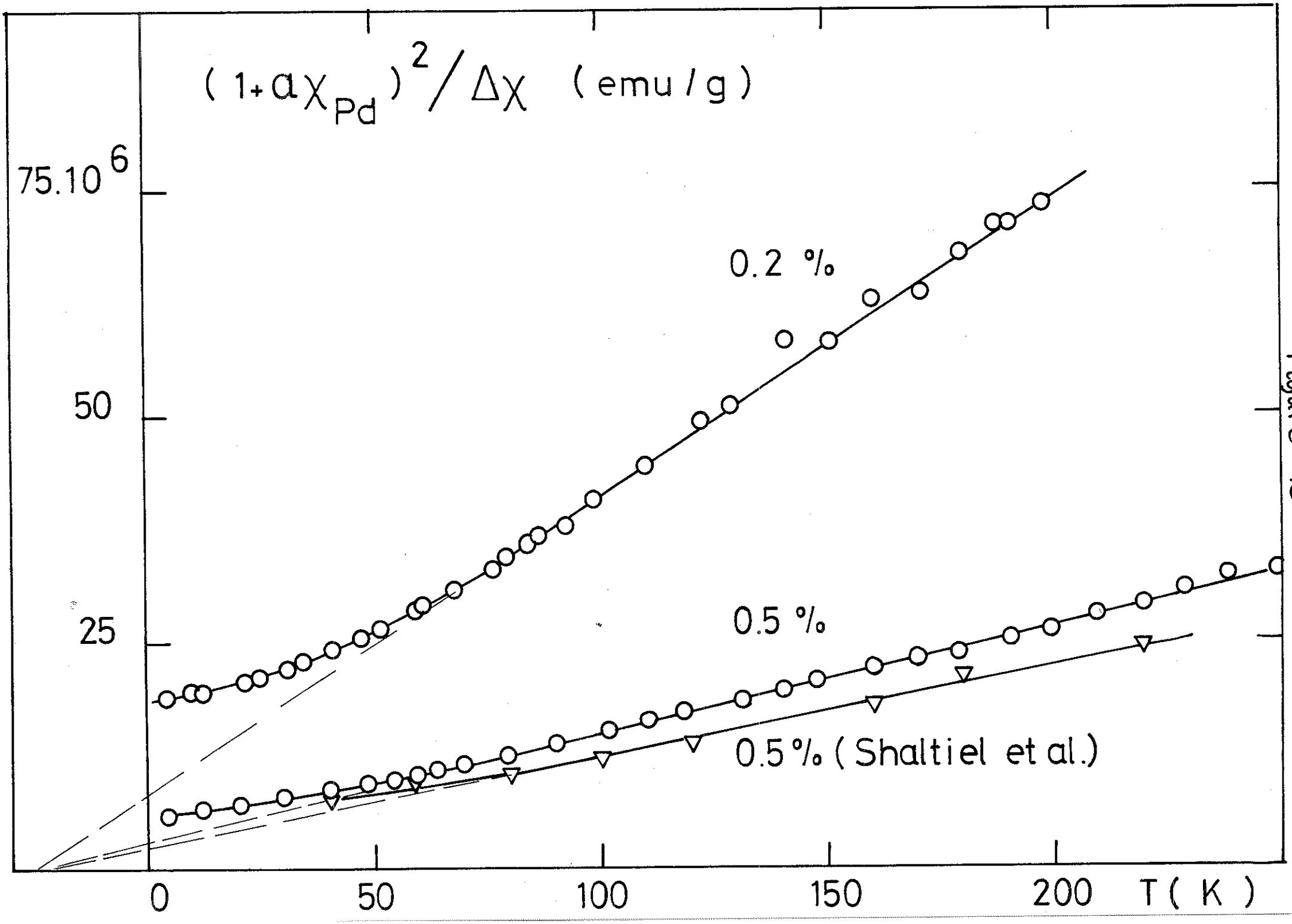

$(1+a\chi_{Pd})^2/\Delta\chi$ (emu/g)
75.10 6
50
25
0.2 %
0.5 %
0.5 % (Shaltiel et al.)
0
50
100
150
200
T (K)

Figure 13

dans une région proche de l'apparition du ferromagnétisme. Elle devient positive ensuite dans la région ferromagnétique. Ce comportement peut s'expliquer par l'existence d'interactions entre impuretés dont l'effet est d'abaisser la température de fluctuation (26).
Nous avons aussi porté sur la figure (14) la variation de T_o déduite du diagramme $1/\Delta\chi$ en fonction de T^2. On voit que les courbes $-\theta(y_{Ni})$ et $T_o\ (y_{Ni})$ ont la même allure.
Au-desous de 50 à 60K, on observe des déviations par rapport à la loi de CURIE-WEISS figures (12, 13). Elles correspondent à une susceptibilité plus petite que la susceptibilité de CURIE-WEISS. Ces déviations sont peut-être dues au fait que pour $T << T_{sf}$, la susceptibilité χ des alliages est une susceptibilité de PAULI, comme le prévoit la théorie LSF, de la forme

$$\frac{1}{\chi} \simeq \frac{1}{\chi(0)} \left(1 + k \frac{T^2}{T_{SF}^2}\right) \qquad T << T_{sf}$$

et non plus une susceptibilité de CURIE-WEISS. Cependant nous n'avons pu déterminer l'existence de ce terme en T^2 car nous disposons de peu de points expérimentaux dans cette gamme de température. En outre, dans la région des basses températures ($T << T_{sf}$) le comportement en T^2 de la susceptibilité peut être masqué par la contribution des impuretés de fer et des atomes de nickel magnétiques.

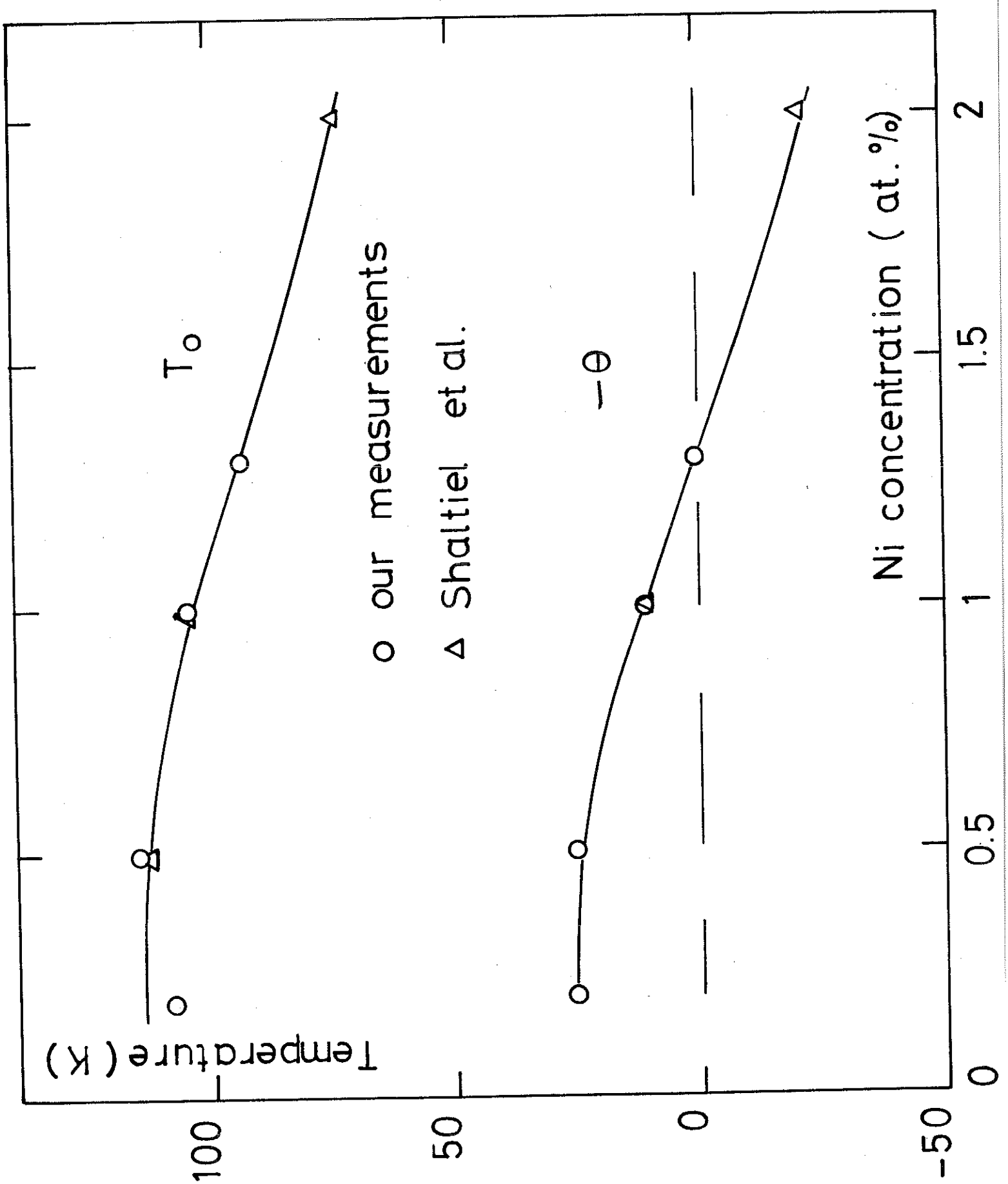
Enfin, il est possible que les déviations observées soient inhérentes à l'analyse en $(1+\alpha\chi_{Pd})^2/\Delta\chi$ employée. En effet, les résultats de SHALTIEL et al [22] montrent aussi de telles déviations pour les alliages Pd-Fe et Pd-Co. Par conséquent, nous n'attacherons pas trop d'importance à la variation de $\Delta\chi$ avec la température en dessous de 50K..

3.2 Analyse des résultats dans le cadre de la théorie des fluctuations de spin

3. 2. 1. La théorie des fluctuations locales de spin (LSF)

Cette théorie due à LEDERER et MILLS [2, 27] s'applique au cas d'une impureté 3d dissoute dans une matrice de transition 4d ou 5d. Si la matrice et l'impureté sont isoélectroniques, il n'y a pas de différence de charge, donc pas d'effet d'écran autour de

Figure 14


Temperature (K)
100
50
0
-50
T_o
$-\theta$
o our measurements
Δ Shaltiel et al.
0
0.5
1
1.5
2
Ni concentration (at. %)

l'impureté. On peut alors ne tenir compte que de la modification δU au site de l'impureté, de l'intégrale de COULOMB U. Localement cette intégrale est égale à $U + \delta U$ mais le caractère non linéaire des effets de champ moléculaire entraîne pour le renforcement local une expression en général très compliquée qui ne se simplifie que dans le cas isoélectronique : $[1 - \delta U \chi_{loc}(\omega=0)]^{-1}$
La susceptibilité locale de l'impureté peut être considérablement augmentée par rapport à celle de la matrice. On montre (27) que lorsqu'on est proche de la condition $\delta U \chi_{loc}(0) = 1$, il se produit un accroissement considérable de la durée de vie et de l'amplitude (28) des fluctuations de l'aimantation. Ces fluctuations locales de spin sont caractérisées par une température T_{sf} et par un temps de vie τ_{sf} tels que $t\, \tau_{sf} = k_B T_{sf}$
Elle prévoit pour la susceptibilité dynamique de l'alliage l'expression suivante :

$$\chi(q,q',\omega) = \chi_{Pd}(q,\omega)\,\delta_{qq'} + y_{Ni}\,\frac{\delta U\, \chi_{Pd}(q,\omega)\,\chi_{Pd}(q',\omega)}{1-\delta U\, \chi_{loc}(\omega)} \qquad (13)$$

où χ_{Pd} est la susceptibilité de la matrice renforcée par l'échange, χ_{loc} est la réponse locale de la matrice à un champ magnétique appliqué localement et dépend de sa structure de bande.
$\delta U = U_{Ni} - U_{Pd}$ est la différence entre l'interaction de COULOMB du nickel et celle du palladium. La quantité $\alpha = [1-\delta U\, \chi_{loc}(0)]^{-1}$ qui représente l'accroissement de la susceptibilité locale de la matrice dû à la présence d'une impureté de nickel est le coefficient de renforcement d'échange local. La connaissance de $\chi(\omega)$ donnée par l équation (13) permet de calculer la contribution des fluctuations de spin à la susceptibilité statique $\chi(0)$, la chaleur spécifique C_V, les résistivités électriques et thermiques ρ et W en fonction de la température et de la concentration (la susceptibilité statique $\chi(0)$ s'obtient en faisant $\omega = 0$ dans (13)).

$$\left.\begin{aligned} \chi(0) &= \chi(y_{Ni}) - \beta(y_{Ni})\cdot T^2 \\ \rho &= \rho_0(y_{Ni}) + A(y_{Ni})\, T^2 \\ C_V &= \gamma(y_{Ni})\cdot T \\ W &= \lambda(y_{Ni})\cdot T \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Expressions valables pour $T \ll T_{sf}$

a) Susceptibilité et résistivité

On se place à suffisamment faible concentration pour que les effets d'interaction entre impuretés soient négligeables (y_{Ni} < 1 % pour Pd-Ni). Il résulte de la théorie que les quantités $\chi(y_{Ni})$, $A(y_{Ni})$, $\gamma(y_{Ni})$, $J(y_{Ni})$ sont proportionnelles à la concentration, donc proportionnelles entre elles. Ce fait, vérifié expérimentalement (4, 5, 6) a permis de confirmer la validité de la théorie LSF. Nous allons maintenant comparer quantitativement cette théorie à l'expérience. D'après l'égalité (13) :

$$\frac{1}{\chi_{Pd}} \frac{\Delta\chi}{\Delta y_{Ni}} = \delta U \alpha \chi_{Pd} \qquad (15a)$$

avec $\Delta\chi = \chi_{alliage} - \chi_{Pd}$

$$\alpha = [1 - \delta U \chi_{loc}(0)]^{-1} \qquad (15b)$$

D'autre part, l'accroissement du terme en AT^2 de la résistivité est donné par (2) :

$$\frac{1}{A_{Pd}} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}} = \Gamma \alpha^2 \left(\frac{\delta U}{U_{Pd}}\right)^2 \qquad (16)$$

A_{Pd} est le terme en T^2 de la matrice palladium et Γ est donné par l'égalité suivante :

$$\Gamma = \frac{n_d \alpha_o^2}{4}$$

où n_d est le nombre de trous dans la bande d du palladium (n_d = 0.36) et α_o le coefficient de renforcement d'échange de la susceptibilité de la matrice : α_o = 10 (26, 29). On en déduit Γ = 9. D'après les équations (15) et (16) :

$$\frac{1}{A_{Pd}} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}} = \left(\frac{1}{\chi_{Pd}} \cdot \frac{\Delta\chi}{\Delta y_{Ni}}\right)^2 \frac{\Gamma}{(U_{Pd}\chi_{Pd})^2} \qquad (17)$$

L'équation (17) montre que si on connaît les paramètres Γ, χ_{Pd}, U_{Pd} on peut calculer $\frac{1}{A_{Pd}} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}}$ d'après la valeur mesurée de $\frac{1}{\chi_{Pd}} \cdot \frac{\Delta\chi}{\Delta y_{Ni}}$. Déterminons les différents paramètres : D'après LEDERER et BLANDIN, le rapport $\chi_{loc}(0) / \chi_{Pd}$ est égal au rapport du moment du nickel à l'état massif 0.6 μ_B au moment à saturation maximum par atome de nickel dans les alliages Pd-Ni, 2.4 μ_B ;

d'où $\chi_{loc}(0) / \chi_{Pd} \simeq 1/4$. En tirant δU de (15 b) et en reportant sa valeur dans (15 a) on obtient :

$$\frac{1}{\chi_{Pd}} \cdot \frac{\Delta \chi}{\Delta y_{Ni}} = 4(\alpha - 1)$$

Cette expression n'est valable qu'à T = 0 car le rapport χ_{loc}/χ_{Pd} dépend de la température. Expérimentalement nous avons trouvé, pour $y_{Ni} < 1\%$ (5) : $1/\chi_{Pd} \; \Delta\chi/\Delta y_{Ni} = 87$. On en déduit $\alpha \simeq 23$. Calculons maintenant la quantité $U_{Pd} \chi_{Pd}$: α_o est donné par la relation suivante (27) :

$$\alpha_o = (1 - U_{Pd} \chi^\circ_{Pd})^{-1}$$

où χ°_{Pd} est la susceptibilité non renforcée de la matrice. $U_{Pd} \chi^\circ_{Pd} = 0.9$ puisque $\alpha_o = 10$, donc, $U_{Pd} \chi_{Pd} = U_{Pd} (\alpha_o \chi^\circ_{Pd}) = 9$. Portant cette valeur dans l'équation (17) avec la valeur calculée $\Gamma = 9$, on trouve :

$$\frac{1}{A_{Pd}} \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}} = 840$$

C'est en bon accord avec la valeur expérimentale (4) $\frac{1}{A_{Pd}} \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}} = 750$. On peut aussi calculer le rapport $\delta U / U_{Pd}$ qui représente l'accroissement relatif de l'intégrale de COULOMB au site de l'impurité par rapport à celle de la matrice nécessaire pour produire les variations de χ et A observées. A partir de (15) et (16) on tire

$$\delta U / U_{Pd} \simeq 40\%$$

b) La chaleur spécifique

L'effet des fluctuations locales de spin sur la chaleur spécifique se traduit par une augmentation du terme linéaire en T proportionnelle à la concentration comme l'indique l'équation (14), mais également par une diminution du terme en T^3 proportionnelle aussi à la concentration (6, 26). L'expression pour $T \ll T_{sf}$ de la chaleur spécifique ΔC_V est alors pour une mole d'alliage (26, 37)

$$\frac{\Delta C_V}{y_{Ni}} = \frac{\pi R}{T_{SF}} \cdot T \left[1 - \frac{4\pi^2}{5} \frac{T^2}{T_{sf}^2} + \frac{6\pi^2}{5} \frac{\sigma}{3} (\alpha_o - 1) \frac{T^2}{T_{SF_o}^2} \ln \frac{T}{T_{SF_o}} \right] \quad (18)$$

$R = Nk = 8.32 J / k$

T_{sfo} est la température de fluctuation de la matrice, T_{sf} celle de l'alliage, $\alpha_o = 10$ est le coefficient de renforcement d'échange de la matrice, σ est un paramètre donnant la portée de l'interaction dans la matrice (26). Le terme en T^2 Log T dans l'équation (18) représente la contribution de la matrice elle-même fortement renforcée par l'échange, à la chaleur spécifique.

Nous avons déjà signalé (6) que dans les alliages Pd-Ni il n'est pas possible de distinguer le terme en T^3 Log T d'un terme en T^3 pur dans la gamme de température (0.3 - 3 K) dans laquelle C_V a été mesurée. Ce terme, s'il existe, domine le terme en T^3 pour $T \to 0$ et doit donc pouvoir être facilement décelé et distingué d'un terme de chaleur spécifique hyperfine qui varie en T^{-2}. Il semblait avoir été observé dans les alliages Rh-Ni (30) qui présentent une remontée de chaleur spécifique, à basse température, d'autant plus marquée qu'on est plus près de la concentration critique. D'autres systèmes comme V Fe (31) montrent le même comportement. Or, cette remontée de chaleur spécifique peut aussi être expliquée par l'apparition de moments géants au voisinage de la concentration critique (8). Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par le fait que l'application d'un champ magnétique faible : 2 kOe réduit considérablement l'anomalie de basse température (31). Une telle diminution est difficilement explicable par la théorie des fluctuations de spin qui suppose qu'à $T < T_{sf}$ les impuretés ne portent pas de moment magnétique. D'après l'équation (18) la variation relative du terme linéaire en T est donnée par :

$$\frac{1}{\gamma_{Pd}} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\Delta y_{Ni}} = \frac{\pi R}{T_{sf}\,\gamma_{Pd}} \qquad (19)$$

La variation relative du terme β en T^3, si nous l'attribuons entièrement au terme en T^3 de l'équation (18) (nous justifierons cette hypothèse plus loin) s'écrit :

$$\frac{1}{\beta_{Pd}} \frac{\Delta\beta}{\Delta y_{Ni}} = -\frac{1}{\beta_{Pd}} \frac{4\pi^2}{5} \frac{1}{T_{sf}^2} \frac{\pi R}{T_{sf}} \qquad (20)$$

Nous avons mesuré (5, 6) $\frac{1}{\gamma_{Pd}} \Delta\gamma/\Delta y_{Ni} = 15$ et $\frac{1}{\beta_{Pd}} \Delta\beta/\Delta y_{Ni} = -20 \pm 5$. Il faut noter que la variation mesurée sur β ne peut être attribuée à un effet de masse (la masse du nickel étant différente de la masse du palladium).

Cet effet donne au maximum $\frac{1}{\beta_{Pd}} \frac{\Delta\beta}{\Delta y_{Ni}} \simeq -1$ dans le cas des alliages Pd-Ni (24). Récemment d'autres mesures dues à VAN DAM (17) ont donné $-\frac{1}{\beta_d} \frac{\Delta\beta}{\Delta y_{Ni}} = 12$. Nous avons discuté précédemment l'origine de l'écart entre cette valeur et la nôtre.

A partir des équations (19, 20) et de nos valeurs numériques nous pouvons calculer la température de fluctuation T_{sf} :

$$T_{sf}^2 = -\frac{4\pi^2}{5}\left(\frac{\Delta\gamma}{\Delta y_{Ni}}\right)\left(\frac{\Delta\beta}{\Delta y_{Ni}}\right)$$

soit, à partir de nos valeurs :

$$T_{sf} = (20 \pm 4)K$$

et de celles de VAN DAM (17) :

$$T_{sf} = 25\ K$$

Ces deux valeurs sont en excellent accord avec celle que nous déduisons de nos mesures de susceptibilité entre 4 et 300 K : $T_{sf} = 25$ K. Elles semblent aussi être confirmées par le maximum de pouvoir thermoélectrique observé vers 20 K (26).

c) Couplage de HUND

Le rapport $\xi = \frac{\chi_{Pd}}{\gamma_{Pd}} \frac{\Delta\gamma}{\Delta\chi}$ vaut théoriquement (26)

$$\xi_{th} = \frac{g}{2\sigma}\frac{n}{n^*} \qquad (21)$$

où σ est le même paramètre que dans l'équation (18), n^* la densité d'états au niveau de FERMI de la matrice déduite du terme électronique γ_{Pd} ($\gamma_{Pd} = \frac{2}{3}\pi^2 k^2 N_0 n^*$), n la densité d'états "nue", en l'absence de renforcement d'échange. On calcule aisément n^* à partir de la valeur expérimentale $\gamma_{Pd} = 9.4$ mJ/mole K : $n^* \simeq 2\text{eV}^{-1}\text{at}^{-1}$. D'autre part, le rapport $\frac{n^*}{n}$ peut se déduire du coefficient de renforcement de la matrice α_0 :

$$\alpha_0 = \frac{n^*}{n} \cdot \frac{\chi_{Pd}}{\chi_{Cs}}$$

avec $\chi_{cs} = 2\mu_B^2 n^*(\epsilon_F)$; $\chi_{pd} = 2\mu_B^2 \alpha_o n(\epsilon_F) = 7.4\,10^{-4}$ uem/mole et $\alpha_o \simeq 10$ (29) on trouve $\frac{n^*}{n} \simeq 1.7$ ce qui est en bon accord avec les valeurs calculées (29, 33) par d'autres auteurs [29, 33]. Il faut maintenant calculer le paramètre σ. Pour cela nous utilisons une expression théorique donnée par LEDERER [26] :

$$\frac{1}{\chi_{pd}} \cdot \frac{\Delta\chi}{\Delta y_{Ni}} = \frac{\sigma}{3\pi} \frac{1}{n(\epsilon_F)\, T_{sf}} \qquad (22)$$

où T_{sf} est exprimée en eV.

$$n(\epsilon_F) = n^*(\epsilon_F)/1.7$$

$$T_{sf} = 25\,K$$

d'où, $\sigma \simeq 2.1$. Finalement, en reportant la valeur de σ et de $\frac{n^*}{n}$ dans l'équation (21) on trouve :

$$\xi_{HL} = 1.2$$

Or, le rapport mesuré vaut,

$$\xi_{\text{mesuré}} = \frac{15}{87} \simeq 0.17$$

L'accord entre la valeur théorique et la valeur mesurée n'est donc pas bon. Dans le cas d'un couplage de HUND fort, cette valeur théorique peut être divisée par trois (pour le système Pd-Ni) donc

$$0.4 \lesssim \xi \lesssim 1.2$$

On voit que même dans ce cas la valeur mesurée est plus faible que la limite théorique la plus basse. Cependant, du fait de l'imprécision dans la détermination de certains paramètres tels que σ et $n(\epsilon_f)$ on peut dire que $\xi_{\text{mesurée}}$ est de l'ordre de $\xi_{HL}/3$, ce qui indique que les alliages Pd-Ni ont un couplage de HUND fort.

Si nous nous reportons à l'équation (18), compte tenu de la valeur des différents paramètres et en prenant $T_{sfo} / T_{sf} \simeq 23$ (5), on voit que le terme en T^3 Log T est environ dix fois plus petit que le terme en T^3 dans la gamme 0.3 - 3 K, ce qui justifie l'hypothèse faite précédemment.

d) Le système Pt-Ni

Nous disposons également de résultats expérimentaux pour le système Pt-Ni qui est lui aussi isoélectronique. La résistivité contient un terme en AT^2 à basse température, tel que $\frac{1}{A_{Pt}} \frac{\Delta A}{\Delta y_{Ni}} = 55$, la chaleur spécifique se met sous la forme $C_V = \gamma T + \beta T^3$ (35), avec $\frac{1}{\gamma_{Pt}} \cdot \frac{\Delta \gamma}{\Delta y_{Ni}} \simeq 3$. L'aimantation est proportionnelle au champ en dessous de 40 % at et la susceptibilité est proportionnelle à la concentration en dessous de 5 %, figure (17) et telle que

$$\frac{1}{\chi_{Pt}} \frac{\Delta \chi}{\Delta y_{Ni}} = 10,7 \pm 2,6$$

Nous pouvons analyser ces résultats dans le cadre de la théorie LSF, comme nous venons de le faire pour le système Pd-Ni. A partir de l'équation (22) en choisissant $\sigma \simeq 2.1$ comme pour le palladium et $n(\epsilon_f) \simeq 1$ eV^{-1} at^{-1} (26) on trouve,

$$T_{sf} \simeq 200 \text{ K}$$

Cette valeur est beaucoup plus grande que celle donnée par MACKLIET et al (35) : $T_{sf} \sim 20$ K qui l'ont déduite de la variation du terme en T^3 de la chaleur spécifique en fonction de la concentration $-4 \lesssim \frac{1}{\beta_{Pt}} \cdot \frac{\Delta \beta}{\Delta y_{Ni}} \lesssim -1$. Mais cette variation, contrairement aux alliages Pd-Ni peut parfaitement s'expliquer par un effet de masse qui donnerait $\frac{1}{\beta_{Pt}} \cdot \frac{\Delta \beta}{\Delta y_{Ni}} \sim -2$ et ne conduit donc pas à une évaluation correcte de T_{sf}.

e) Variation du coefficient de renforcement d'échange local avec la température

D'après l'équation (13) on voit que la variation de χ avec la température dépend de la susceptibilité χ_{Pd} (T) mais aussi de χ_{loc} (T). Le coefficient α d'après (13) est proportionnel à la quantité $\Delta\chi / \chi^2_{Pd}$ qui doit être indépendante de la concentration. La figure (15) montre la variation de la quantité $\Delta\chi / \chi^2_{Pd}$ pour les quatre échantillons étudiés. On voit que $\Delta\chi / \chi^2_{Pd}$ décroît d'autant plus rapidement que la concentration est plus élevée. Sur la figure (16) on constate que la

Figure 15

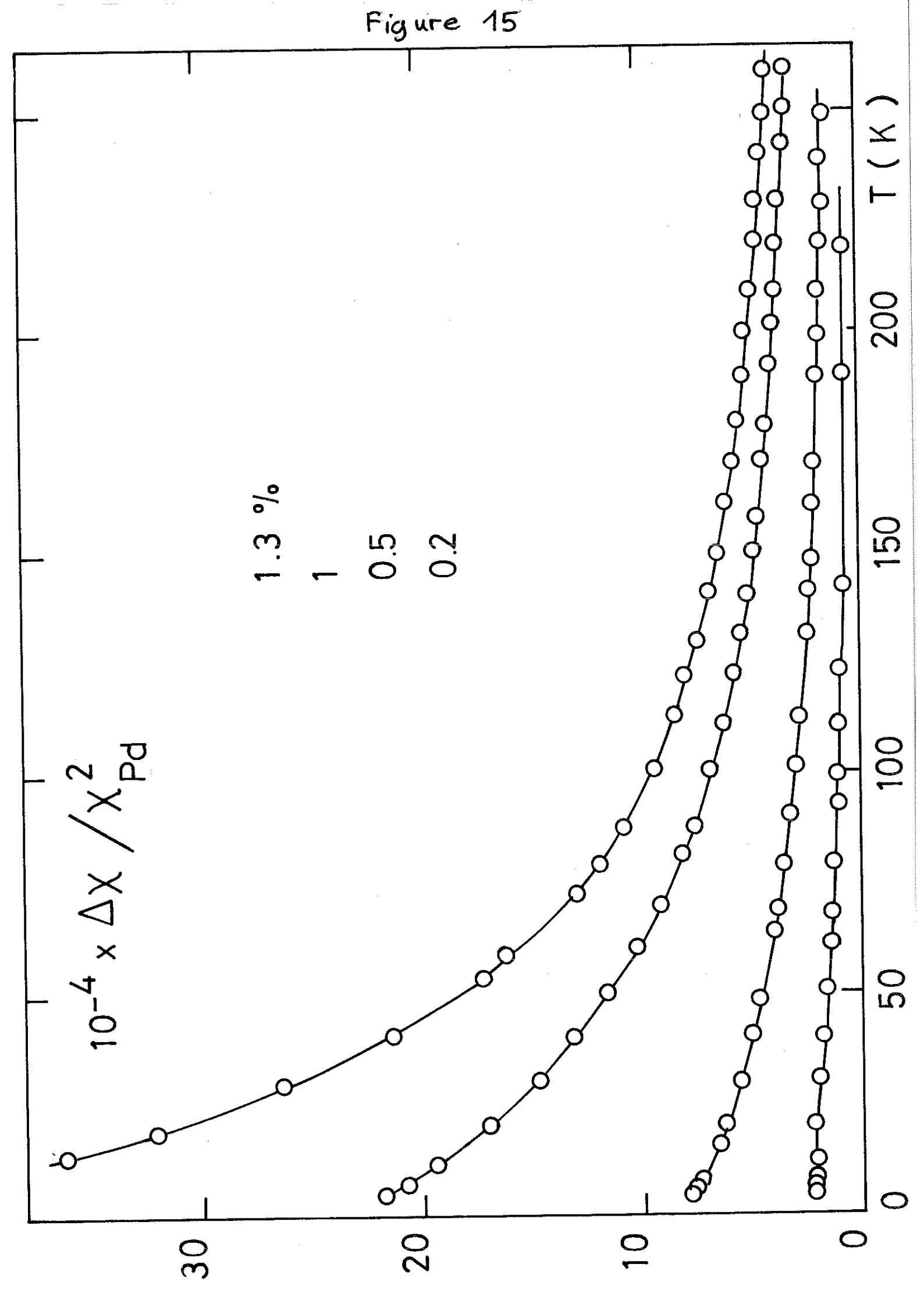
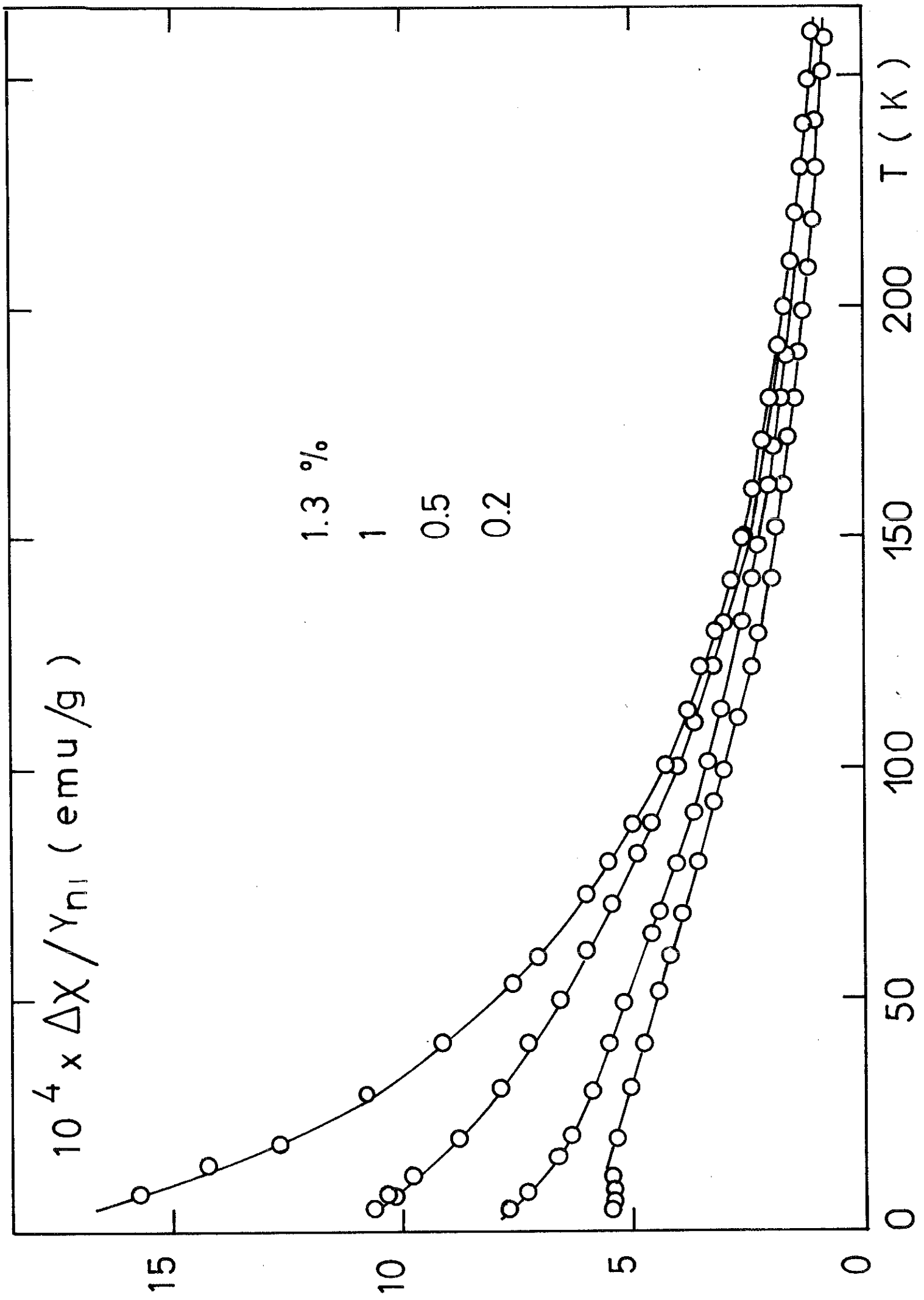

$10^{-4} \times \Delta\chi / \chi^2_{Pd}$
1.3 %
1
0.5
0.2
T (K)
0
50
100
150
200
0
10
20
30

Figure 16


$10^4 \times \Delta\chi / \gamma_{nl}$ (emu/g)
T (K)
0
50
100
150
200
0
5
10
15
1.3 %
1
0.5
0.2

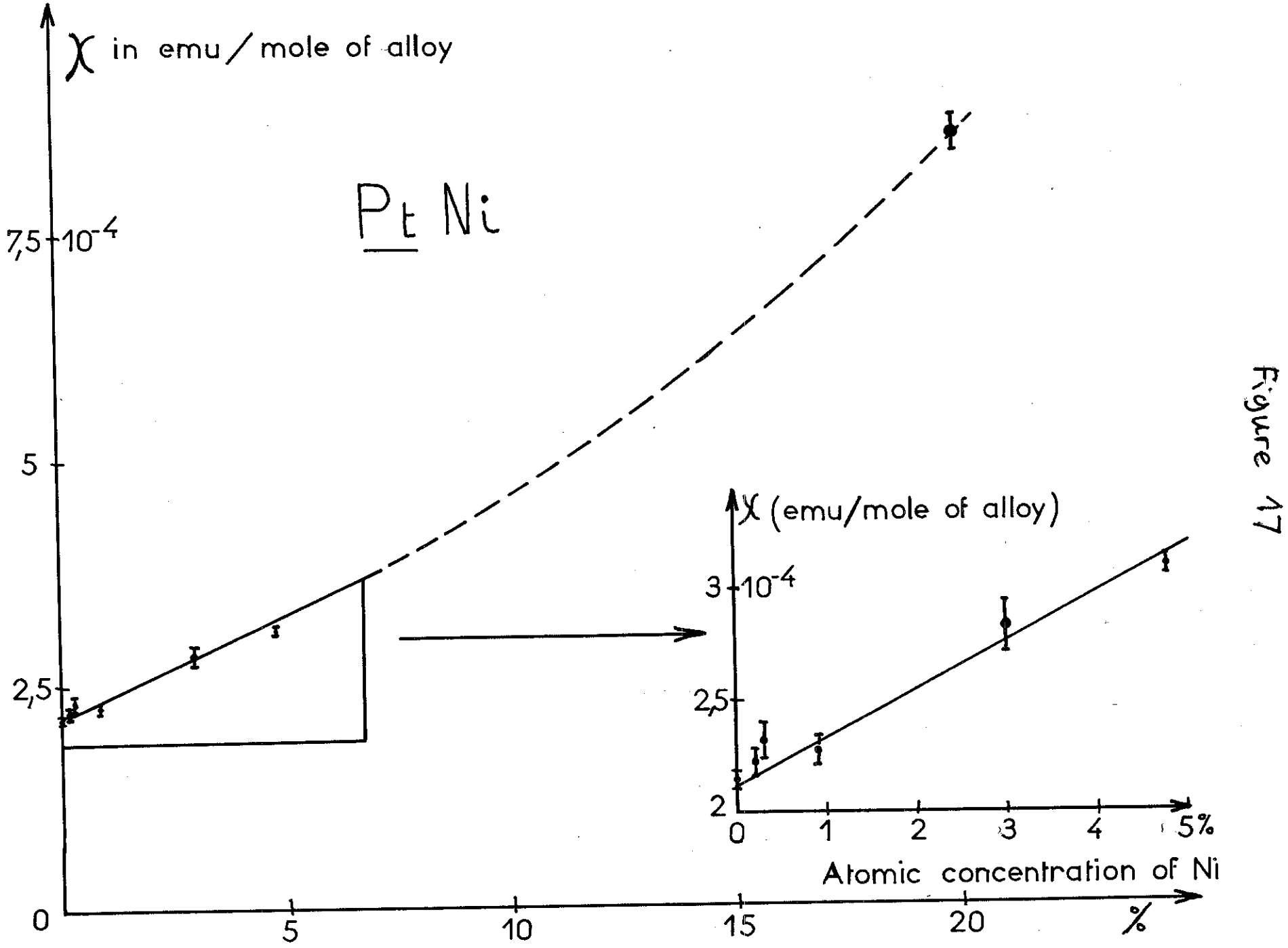

χ in emu / mole of alloy
Pt Ni
7,5 10⁻⁴
5
2,5
0
5
10
15
20
%
χ (emu/mole of alloy)
3 10⁻⁴
2,5
2
0
1
2
3
4
5%
Atomic concentration of Ni

Figure 17

quantité $\Delta\chi / y_{Ni}$ n'est pas indépendante de la concentration. Nous étudierons ce point dans le chapitre suivant.

3. 2. 2. Les théories de fluctuations non locales

Parallèlement au modèle LSF, a été développé un modèle non local (7) que nous rappelons maintenant brièvement : les propriétés de l'alliage sont décrites par l'introduction d'une intégrale de COULOMB moyenne U donnée par l'expression :

$$U = U_{Ni}\, y_{Ni} + U_{Pd}\, (1 - y_{Ni})$$

Ce modèle qui revient à considérer l'alliage comme un métal pur prévoit que la chaleur spécifique électronique $\gamma(y_{Ni})$ et le terme $A(y_{Ni})$ en T^2 de la résistivité sont respectivement proportionnels à Log $\chi(y_{Ni})$ et $\chi^2(y_{Ni})$, où $\chi(y_{Ni})$ est la susceptibilité paramagnétique de l'alliage. Ces variations, comme nous venons de le voir sont en contradiction avec l'expérience.

Plus récemment HARRIS et ZUCKERMANN [38] ont développé un autre modèle uniforme applicable aux alliages concentrés, dans l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Ce modèle qui est en réalité une extension du modèle décrit dans la réf. (7) semble donner un bon accord avec l'expérience pour la susceptibilité paramagnétique. Cependant, il ne tient pas compte ni du caractère local du magnétisme dans les alliages Pd-Ni, mis en évidence par les mesures de diffraction neutronique (39), ni de l'existence des moments géants qui, comme nous le verrons plus loin, permettent également d'expliquer la variation de χ avec la concentration.

3.3. Les effets d'interaction

3. 3. 1. Faits expérimentaux

a) La théorie LSF prévoit que les différentes grandeurs physiques (χ, ρ, C_V, W...) sont proportionnelles à la concentration tant que les effets d'interaction sont négligeables. Les résultats expérimentaux relatifs aux alliages Pd-Ni et Pt-Ni montrent que cela n'est plus vérifié dès que la concentration dépasse 0.5 %

pour Pd-Ni et 5 % pour Pt-Ni.

b) L'aimantation en fonction du champ figures (1, 2, 3) montre une courbure de plus en plus prononcée au fur et à mesure que la concentration augmente et se rapproche de la concentration "critique". Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de deux effets simultanés : d'une part, la diminution du coefficient d'échange local avec le champ magnétique appliqué et d'autre part, les effets d'interactions entre impuretés.

c) L'aimantation à saturation $\sigma_s(y_{Ni})$, après soustraction de la contribution due au fer s'accroît très vite au-dessus de 1.5 %. Le moment $\bar{\mu}_{Ni}$, calculé en supposant qu'à chaque atome de nickel est associé le même moment, s'accroît jusqu'à une valeur de $2.4\mu_B$ pratiquement atteinte à 5 % et indépendante de la concentration jusqu'à 10 % environ (Tableau 3).

TABLEAU III

Concentration nominale (% at)	$\bar{\mu}_{Ni}$ (μ_B)
1.5	0.043 ± 0.015
2	0.44 ± 0.016
2.5	0.83 ± 0.03
3	1.34 ± 0.03
5	2.36 ± 0.03
10	2.41 ± 0.03
3.33	1.60
4.29	2.40
5.55	2.50
11.78	2.20

Dans la seconde partie du tableau figurent les résultats de CRANGLE et SCOTT [40] qui sont en bon accord avec les nôtres.

Nous pouvons supposer qu'au-dessus de 5 %, l'aimantation à saturation étant proportionnelle à la concentration, tous les atomes de nickel sont magnétiques et que le moment associé à chaque nickel représente bien le moment géant maximal induit par un atome de nickel sur la matrice de palladium. Au-delà de 10 % de nickel, comme au-delà de 0.5 % de fer dans les alliages Pd-Fe l'aimantation à saturation n'est plus proportionnelle à la concentration ($\bar{\mu}_{Ni}$ diminue [40]) à cause des effets de saturation des moments induits sur certains atomes de palladium.

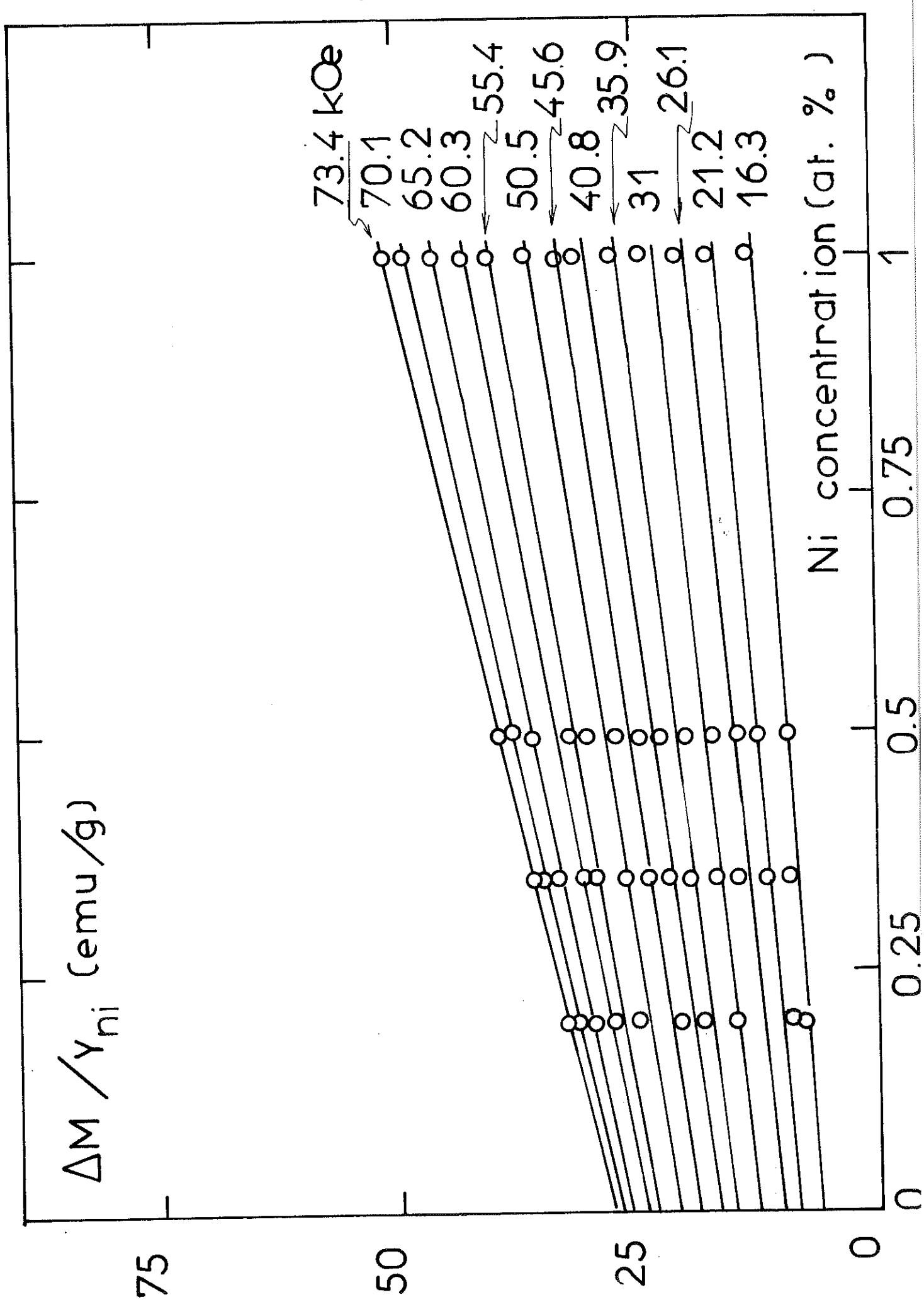
3. 3. 2. Etude de l'aimantation en fonction de la concentration

Afin de mettre en évidence l'existence d'un terme en y^2_{Ni} dans l'aimantation, nous avons construit les diagrammes $\Delta M\ (h) / y_{Ni}$ en fonction de y_{Ni} entre 16 et 75 kOe. La figure (18) montre que l'on obtient des droites pour $y_{Ni} < 1$ %. La quantité ΔM représente l'aimantation de l'alliage corrigée, à la fois, de l'aimantation du fer de la façon qu'on a indiquée précédemment et de la contribution du palladium $\chi_{Pd}\ h$. L'aimantation peut donc être représentée par la loi

$$\Delta M\ (h) = M_1\ (h)\ y_{Ni} + M_2\ (h)\ y^2_{Ni}$$

Cette propriété de l'aimantation a déjà été observée dans les alliages Cu-Fe [47] Pt-Co [42] et Mo-Fe [43]. Le premier terme proportionnel à y_{Ni} représente la contribution des atomes de nickel isolés, le second terme proportionnel à y^2_{Ni} traduit les effets d'interaction entre impuretés. M_1 et M_2 sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente des droites de la figure (18). Nous avons procédé à la même analyse pour la susceptibilité à $T > 4$ K à toute température. Comme le montre la figure (19) les diagrammes $\Delta\chi / y_{Ni}$ en fonction de y_{Ni} à différentes températures sont linéaires en dessus de 1 %. La susceptibilité $\Delta\chi$ contient donc également un terme en y_{Ni} et un terme en y^2_{Ni}.

Figure 18


73.4 kOe
70.1
65.2
60.3
55.4
50.5
45.6
40.8
35.9
31
26.1
21.2
16.3
ΔM / Y_Ni (emu/g)
Ni concentration (at. %)
0
25
50
75
0
0.25
0.5
0.75
1

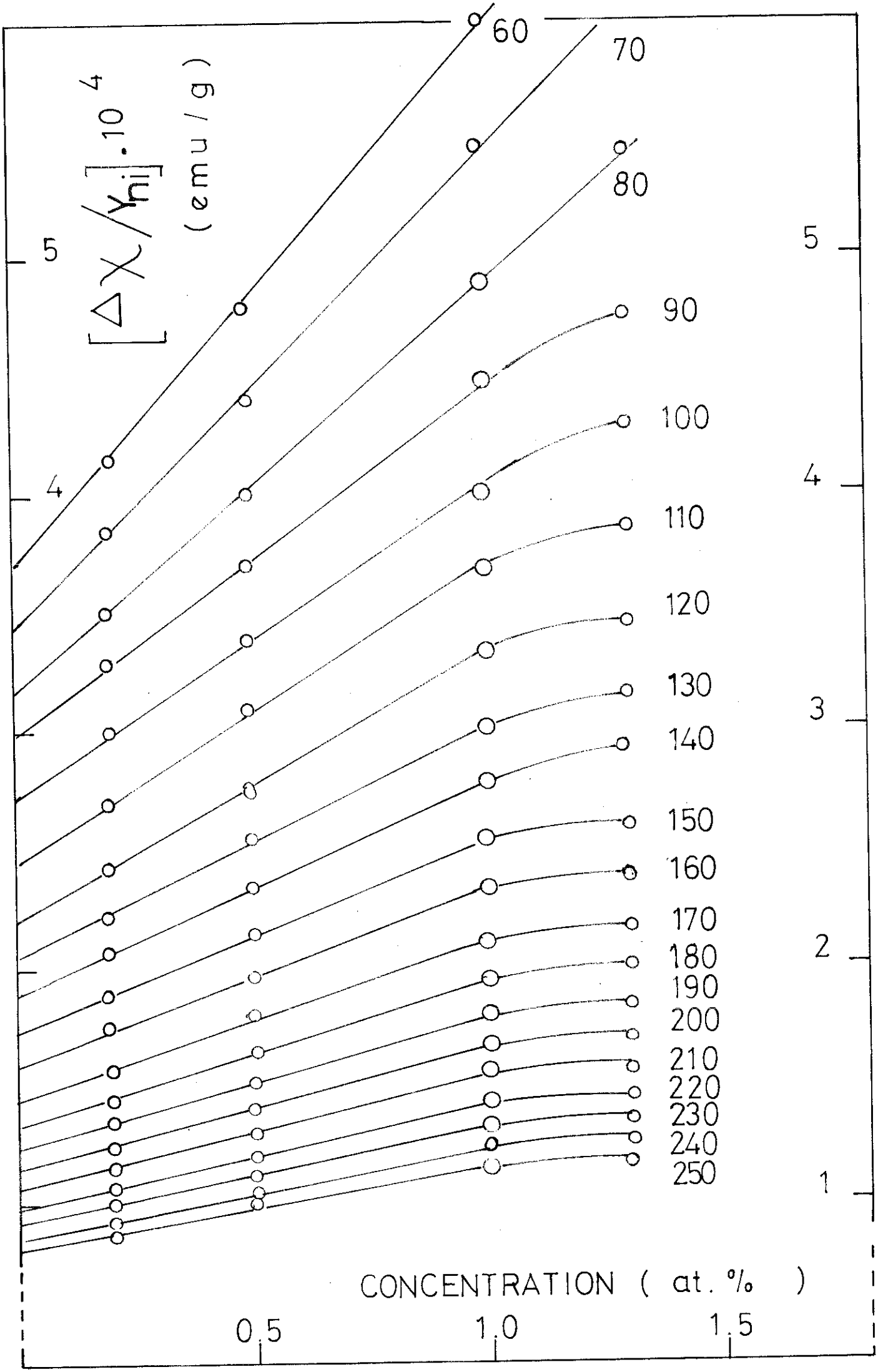

$[\Delta\chi/\gamma_{ni}].10^4$ (emu/g)
5
4
3
2
1
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
CONCENTRATION (at. %)
0.5
1.0
1.5

Figure 19

$$\Delta\chi\ (T) = \Delta\chi_1\ (T)\ y_{Ni} + \Delta\chi_2\ (T)\ y_{Ni}^2$$

Cette équation n'est plus vérifiée au-dessus de 1 % probablement à cause de l'existence de termes d'ordre supérieur en y_{Ni}.

A - Etude du terme proportionnel à la concentration

a) Le terme M_1 (h). Variation du coefficient de renforcement d'échange α avec le champ

Comme le montre la figure (20), il y a une concavité de M_1 (h) seulement pour h > 50 kOe. Cela montre bien que la courbure plus forte observée en plus faible champ pour les alliages est due principalement aux effets d'interaction entre impuretés : le coefficient de renforcement d'échange des paires plus grand que celui des atomes isolés varie plus vite avec le champ.
DONIACH [33] a calculé la variation de α avec le champ magnétique. Il semble qu'il trouve une dépendance en champ trop forte de l'aimantation. Récemment un calcul de SMITH [44] a montré qu'il est possible d'obtenir une aimantation nettement moins dépendante du champ.

b) Conséquences de la variation α (h) sur les propriétés de transport

La théorie de DONIACH a été étendue aux propriétés de transport (45). Il est facile de montrer en effet que si le coefficient d'augmentation d'échange local α dépend du champ, les propriétés de transport en dépendent aussi et d'une manière plus sensible puisque, par exemple, la variation du terme en T^2 de la résistivité est proportionnelle à α^2. Les mesures de la magnétorésistance en grands champs des alliages Pd-Ni (46, 47) confirment ce fait. Mais la théorie ne permet pas d'expliquer la variation du terme en T^2 avec la concentration au-dessus de 1 % at. car, alors, les effets d'interaction, négligés dans le calcul, deviennent sensibles.

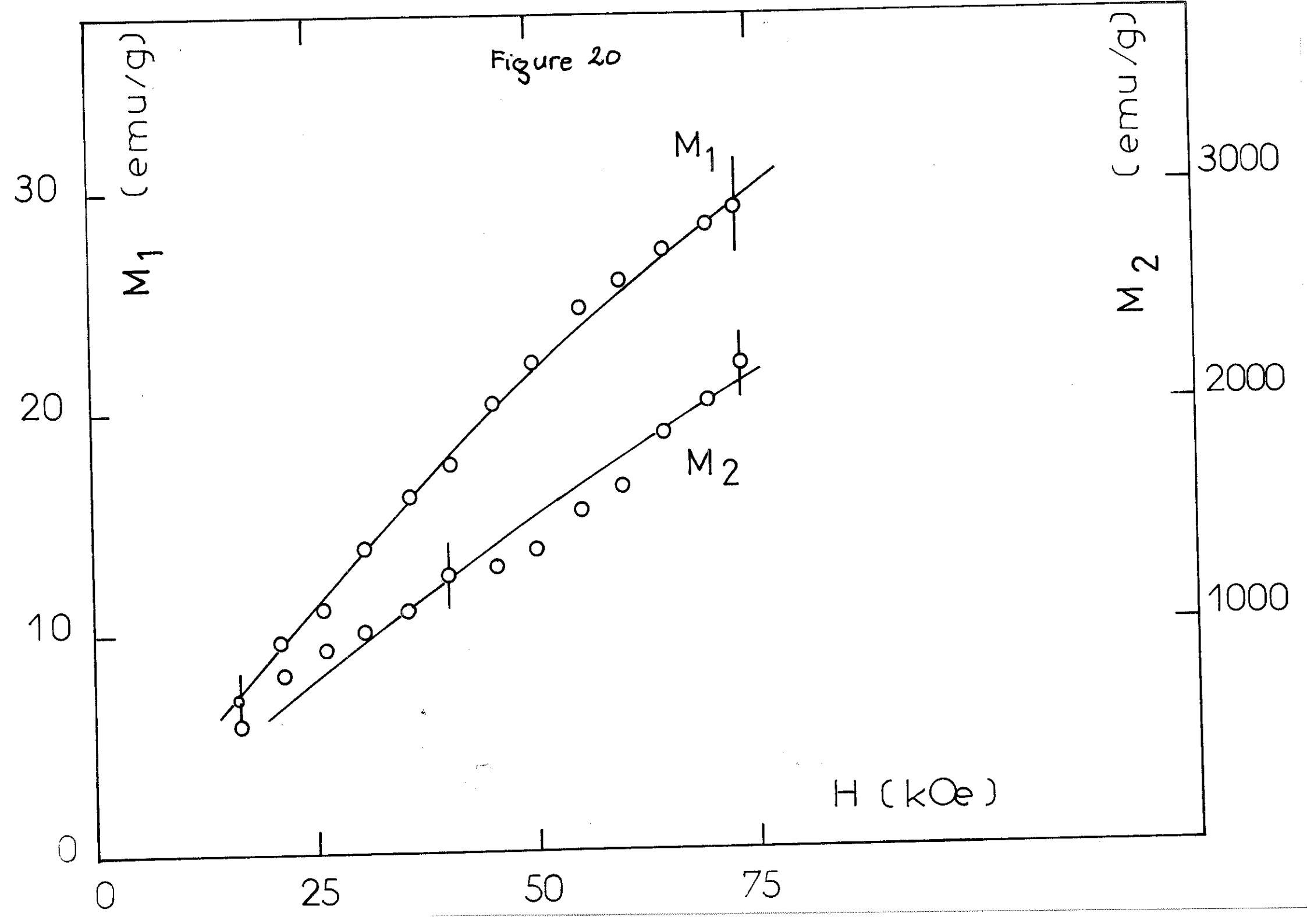


Figure 20
M1 (emu/g)
M2 (emu/g)
30
20
10
0
3000
2000
1000
0
25
50
75
H (kOe)
M1
M2

c) Le terme $\Delta\chi_1(T)$

Nous avons porté figure (21) le terme $\Delta\chi_1$ (T) dans le diagramme $(1 + a\,\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi_1$ en fonction de T entre 4 et 250 K. On voit que dans ce diagramme on obtient une loi de CURIE-WEISS au-dessus de 50 K. On en déduit la température de fluctuation des atomes isolés, prise égale à la température de CURIE paramagnétique :

$$T_1 = 25 \text{ K}$$

Cette valeur est en excellent accord avec celle que l'on déduit des mesures de chaleur spécifique et de pouvoir thermoélectrique, citées précédemment. La connaissance de $\Delta\chi_1$ (T) nous permet d'obtenir la variation avec la température du coefficient d'augmentation d'échange local relatif aux impuretés isolées. Ce coefficient est proportionnel à $\Delta\chi_1$ (T)/χ^2_{Pd} (T) figure (22). Il est divisé par quatre à 300 K. L'extrapolation à T = 0 de $\Delta\chi$ (T) donne $\Delta\chi_1$ (0) = 4.9 10^{-4} uem/g alors que la pente de M_1 (h) en dessous de 40 kOe vaut 4.5 10^{-4} uem/g. On peut considérer que l'accord n'est pas mauvais car, en réalité les mesures de susceptibilité à la balance de translation ne donnent pas la quantité $\frac{\Delta M}{\Delta h}$, mais le rapport M/h. Or, ce rapport est toujours plus grand que $\Delta M / \Delta h$ si la courbe d'aimantation n'est pas linéaire ce qui est notre cas du fait de la présence des impuretés de fer.

B - Le terme proportionnel au carré de la concentration

La variation de M_2 (h) en fonction du champ portée sur la figure (20) montre une courbure continue entre 0 et 75 kOe. Cependant, aucune tendance à la saturation n'apparaît, ce qui indique que les paires d'atomes premiers voisins de nickel qui contribuent au terme en y^2_{Ni} bien que plus proches de la condition de magnétisme que les atomes isolés ne sont pas encore magnétiques. Ce fait est confirmé par la variation en fonction de T du terme $\Delta\chi_2$ (T) de la susceptibilité. Sur la figure (21) nous avons porté la quantité $(1 + a\,\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi_2$ en fonction de T. Là encore, on observe à haute température un comportement de CURIE-WEISS avec une température de fluctuation

$$T_2 = (13 \pm 5) \text{ K}$$

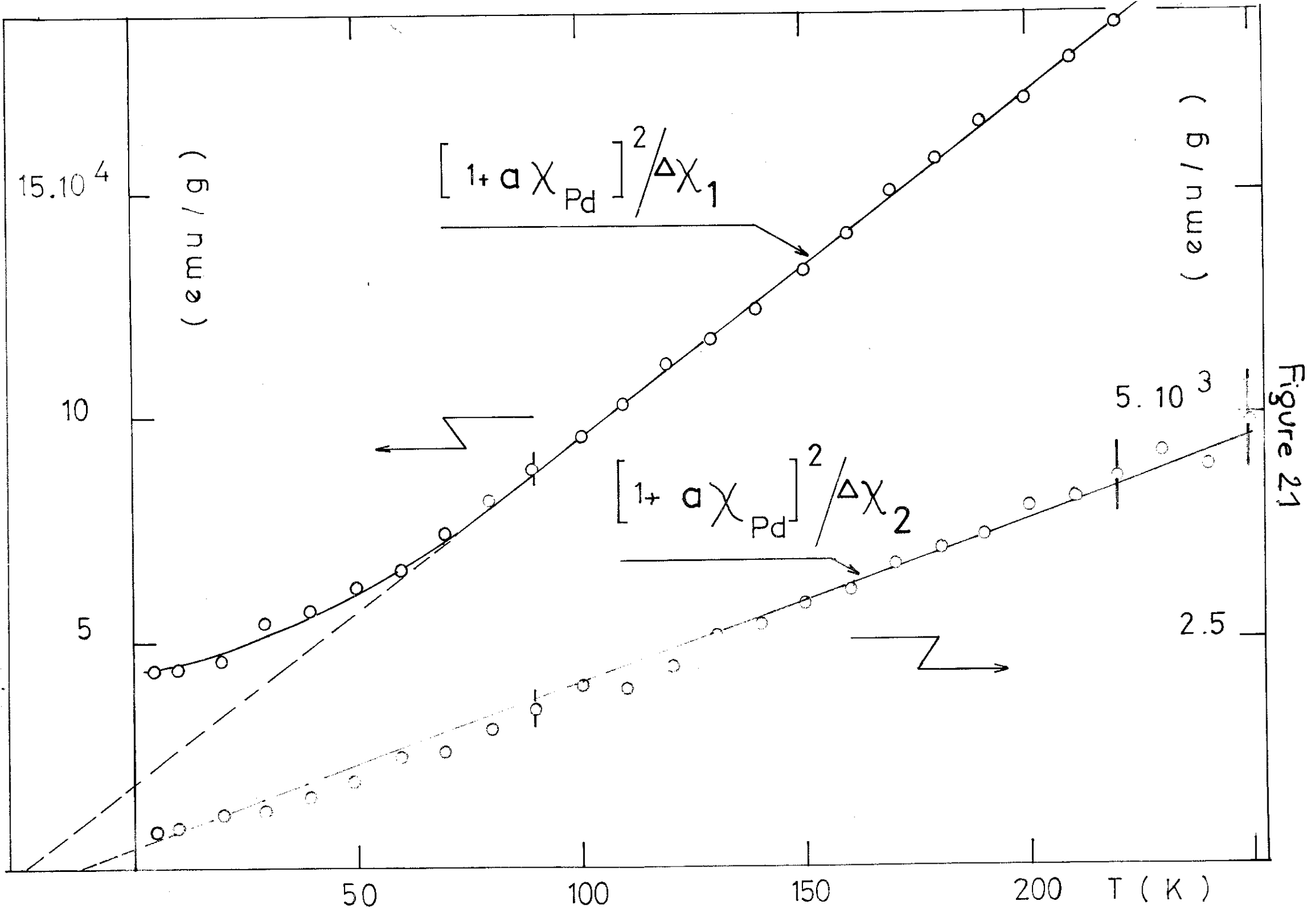
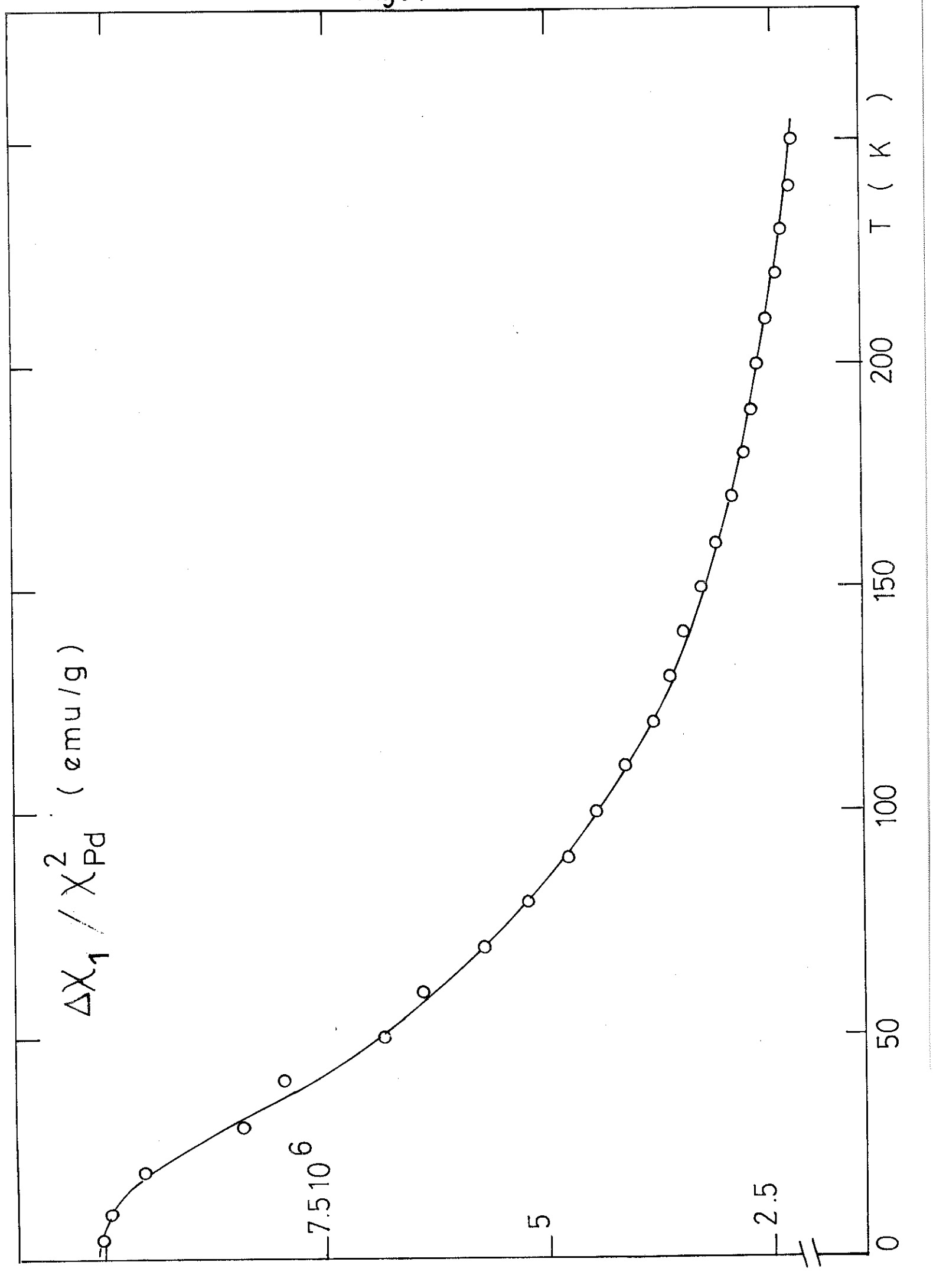

15.10 4
10
5
(emu / g)
$[1+a\chi_{Pd}]^2/\Delta\chi_1$
$[1+a\chi_{Pd}]^2/\Delta\chi_2$
5. 10 3
2.5
(emu / g)
50
100
150
200
T (K)

Figure 21

Figure 22



Nous avons choisi, sans le justifier, le même coefficient a pour le terme d'interaction et les atomes isolés, ce qui implique que nous considérons que l'interaction entre l'impureté et la matrice qui est à l'origine de la formation du moment géant est la même pour un atome isolé ou pour un atome inclus dans une paire. Le choix de a influe sur la pente des diagrammes $(1 + a\,\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi$ mais peu sur la température de CURIE. On constate que T_2 est seulement deux fois plus faible que T_1. Cela signifie que les interactions Ni-Ni sont faibles puisqu'elles ne suffisent pas à rendre des paires magnétiques. Elles sont beaucoup plus faibles que les interactions Fe-Fe dans les alliages Cu-Fe (41) par exemple, pour lesquels on observe $T_1 \simeq 29$ K et $T_2 < 0.1$ K pour une paire formée de deux atomes premiers voisins. L'extrapolation à T = 0 de $\Delta\chi_2$ (T) donne $\Delta\chi_2$ (0) = 5.10^{-2} uem/g alors que la quantité $\frac{\Delta M_2}{\Delta h}$ vaut 3.810^{-2} uem/g en dessous de 40 kOe. Nous avons signalé au paragraphe précédent que cet écart est dû à la courbure de l'aimantation en fonction du champ.

3. 3. 3. Le modèle

LEDERER et BLANDIN [9] ont montré que dans le cas d'alliages isoélectroniques tels que Pd-Ni ou Pt-Ni, la possibilité de rendre magnétique une impureté non magnétique par les interactions, existe. Nous avons vu que les paires ne sont pas magnétiques dans Pd-Ni mais qu'elles sont plus proches de la condition de magnétisme que les atomes isolés puisque la température de fluctuation T_2 déduite du terme $\Delta\chi_2$ (T) est plus faible. Nous allons utiliser le modèle déjà employé par BOUCAÏ et al [48] et COSTA et al [49] pour décrire les propriétés des alliages Au-Co : la susceptibilité d'un atome de nickel est proportionnelle à la quantité $\rho/(1-U\rho)$ Par interaction avec un autre atome de nickel la quantité U est augmentée de δU si bien que la paire ainsi formée est plus proche de la condition d'apparition du magnétisme que l'atome isolé. Dans le cas d'alliages isoélectroniques on peut supposer que la densité d'état ρ est peu modifiée par les interactions et que l'augmentation de $U\rho$ est due principalement à l'augmentation de l'intégrale de COULOMB intraatomique U. Si le nombre d'atomes qui interagissent avec l'atome initial augmente, la quantité $U\rho$ augmente également et pour un certain nombre p d'atomes la condition

$U(p)\rho = 1$ est réalisée : le moment apparaît sur l'atome de nickel entouré de p voisins. Ce nombre p d'atomes nécessaires pour satisfaire la condition de magnétisme est relié à la température de fluctuation T_{sf} : en effet si l'alliage est proche de la condition de magnétisme (T_{sf} petite) un petit nombre d'impuretés à relativement longue distance peut suffir pour que $U(p)\rho = 1$. C'est le cas de Cu-Fe (41) et Pt-Co (42) où l'on a mis en évidence l'existence de paires formées d'atomes distants de 10 Å. Par contre si l'alliage est loin de la condition $U\rho = 1$ (T_{sf} grande) ce sont les interactions à courte distance qui seront nécessaires pour faire apparaître le magnétisme.

Pour les alliages Pd-Ni, les interactions sont faibles et nous considérons uniquement les interactions entre premiers voisins. Nous supposerons en outre que l'accroissement $\delta U(p)$ de U est proportionnel au nombre de premiers voisins p. La susceptibilité χ_{p+1} d'un atome entouré de ses p premiers voisins s'écrit donc sous la forme :

$$\chi_{p+1} = \rho / (1 - [U + p\delta U]\rho)$$

Il en résulte que la température de fluctuation T_{p+1} de cet atome, proportionnelle à $1/\chi_p$ (26) décroît linéairement avec p suivant la relation

$$T_{p+1} = T_1 - mp$$

En utilisant les valeurs $T_1 = 25$ K et $T_2 = (13 \pm 5)$ K on trouve pour un atome ayant deux premiers voisins $T_3 = (-1 \pm 10)$ K. On voit donc que les atomes appartenant à des groupes de trois peuvent être très proches de la condition de magnétisme.

a) Application au calcul de la susceptibilité à T = 0

Comme dans le modèle développé pour les alliages Au-Co (48), nous supposerons que le moment apparaît sur un atome dès qu'il a deux atomes de nickel premiers voisins. Nous supposerons, en outre, qu'un atome de nickel premier voisin d'un atome magnétique est saturé par effet induit. Cela revient à dire qu'un atome isolé, n'ayant pas de premier voisin n'est pas magnétique, qu'une paire isolée dont aucun atome n'a de premier voisin ne l'est

pas non plus et que tous les atomes appartenant à des groupes ayant plus de deux atomes sont magnétiques. Si nous supposons que les groupes magnétiques sont saturés dans un champ très faible, leur susceptibilité paramagnétique est nulle. La susceptibilité de l'alliage est donc due uniquement aux atomes isolés et aux paires. Le nombre N_1 d'atomes isolés et le nombre N_2 d'atomes appartenant à des paires isolées sont donnés respectivement par les égalités suivantes (49) :

$$\left.\begin{aligned} N_1 &= N_o\, y_{Ni}\, (1 - y_{Ni})^{12} \\ N_2 &= N_o\, y_{Ni} \times 12\, y_{Ni}\, (1 - y_{Ni})^{18} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

où N_o est le nombre d'AVOGADRO. Soit χ_1 la susceptibilité d'un atome isolé, χ_2 celle d'un atome appartenant à une paire isolée, on déduit de (23) la susceptibilité $\Delta\chi$ de l'alliage :

$$\Delta\chi/\chi_{Pd} = N_o\, y_{Ni} (1-y_{Ni})^{12}\, \chi_1/\chi_{Pd} \times \times \left[1 + 12\, y_{Ni}\, \chi_2/\chi_1\, (1-y_{Ni})^{6}\right] \qquad (24)$$

Dans la région des faibles concentrations : $y_{Ni} \ll \frac{1}{12}$ on peut faire un développement limité de (24) de façon à la mettre sous la forme :

$$\Delta\chi = \Delta\chi_1\, y_{Ni} + \Delta\chi_2\, y_{Ni}^2 \qquad (25)$$

Le terme proportionnel à y_{Ni} et le terme proportionnel à y_{Ni}^2 sont obtenus expérimentalement :

- On mesure pour $y_{Ni} < 1\ \%$ $\quad N_o \frac{\chi_1}{\chi_{Pd}} = 87 \quad = 87$

- Le rapport du terme en y_{Ni}^2 au terme y_{Ni} est égal au rapport des pentes des courbes M_2 (h) et M_1 (h) dans la partie linéaire ($h \lesssim 40$ kOe) figure (20). On trouve compte tenu de la dispersion sur M_2 (h),

$$12 \left(\frac{\chi_2}{\chi_1} - 1\right) \simeq 70 \pm 10$$

En reportant ces valeurs dans la formule exacte (23) on obtient :

$$\Delta\chi/\chi_{Pd} = 87\, y_{Ni}(1-y_{Ni})^{12}\left[1+y_{Ni}\times 70\,(1-y_{Ni})^{6}\right] \quad (26)$$

La figure (23) représente la susceptibilité calculée par l'équation (26). Cette courbe montre que notre modèle de paires surestime la susceptibilité au-dessus de 2 % mais qu'en dessous l'accord avec l'expérience est bon. Si on admet qu'une paire a un spin égal à 2 S et que son moment effectif μ_{eff} est tel que $\mu^2_{eff} = 4\,S^2$, ce qui correspond à l'hypothèse que nous avons faite en analysant la susceptibilité avec une loi de la forme $(1 + a\,\chi_{Pd})^2 / (T - \theta)$ la constante de CURIE de cette paire est égale à $\frac{45}{3k}\, g^2\mu_B^2$.
Le nombre moyen de paires formées d'atomes premiers voisins vaut $\frac{1}{2}\,\mu_o\, y^2_{Ni} \times 12$. On en déduit la contribution C_2 des paires à la constante de CURIE :

$$C_2 = \tfrac{1}{2}\, N_o y_{Ni}^2 \times 12 \times \frac{4S^2}{3k}\, g^2\mu_B^2 = K_2\, y_{Ni}^2 \quad (27)$$

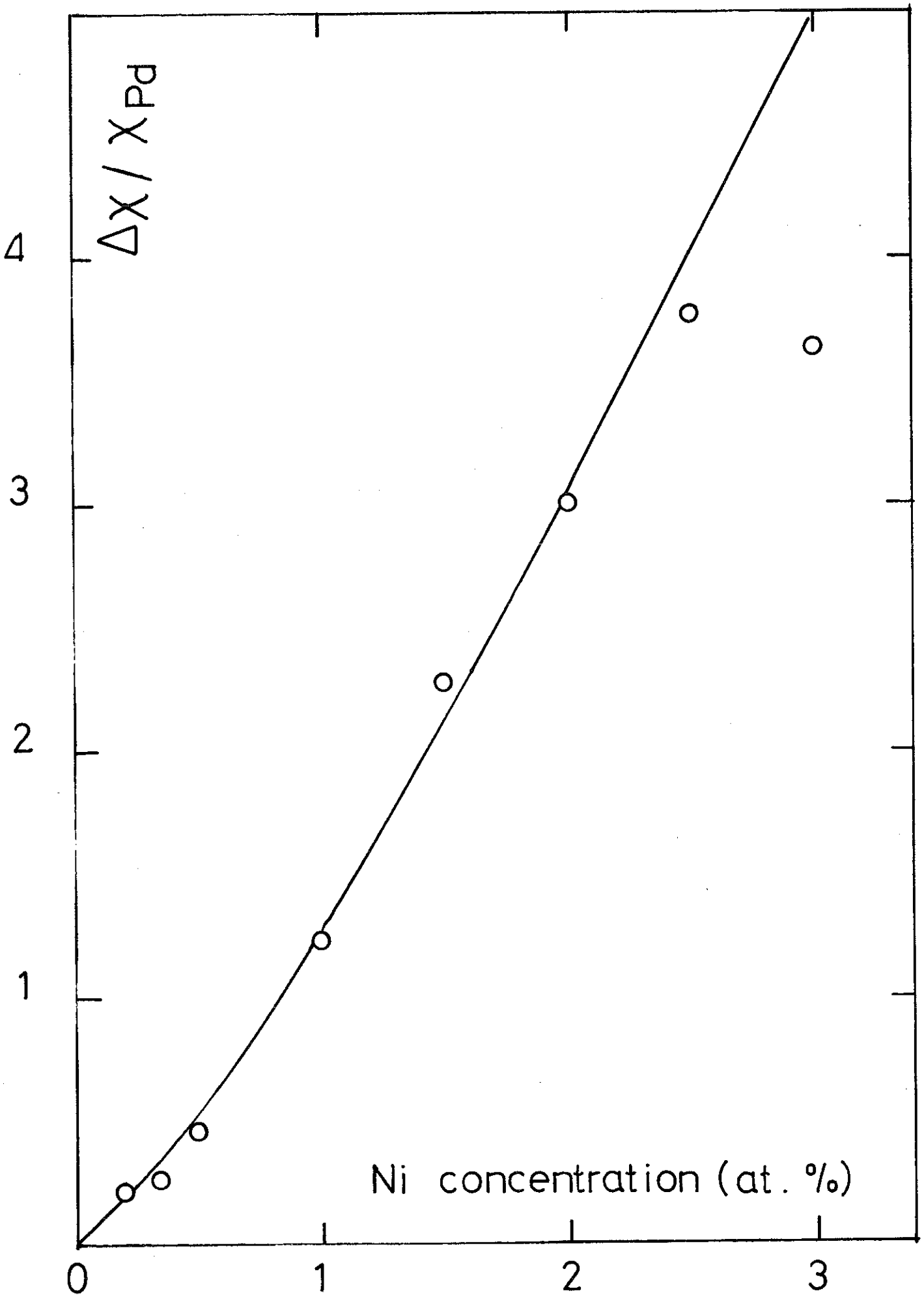
D'autre part, la contribution C_1 des atomes isolés s'écrit :

$$C_1 = \frac{g^2\mu_B^2}{3k}\, S^2\, y_{Ni} = K_1\, y_{Ni} \quad (28)$$

Des équations (27) (28), on tire $K_2 / K_1 = 24$.
D'autre part, nous avons représenté la susceptibilité $\Delta\chi$ (T) par la loi $\Delta\chi(T) = \Delta\chi_1(T)\cdot y_{Ni} + \Delta\chi_2(T)\, y^2_{Ni}$ avec $(1+a\chi_{Pd})^2/\Delta\chi_1 = (T-\theta_1)/K_1$ et $(1+a\chi_{Pd})^2/\Delta\chi_2 = (T-\theta_2)/K_2$ figure (21). Nous avons mesuré $K_2 / K \simeq 45$ ce qui est deux fois plus grand que le rapport calculé. Ceci indique que le nombre moyen de paires est supérieur à $12 \cdot y^2_{Ni}\,\frac{N_o}{2}$ c'est-à-dire que les paires peuvent être formées d'atomes premiers voisins mais aussi de seconds voisins. Il est même probable que des interactions de plus longues distances existent. Si χ_1 est la susceptibilité d'un atome isolé, $T_1 = 25$ K sa température de fluctuation, χ_2 la susceptibilité d'un atome inclus dans une paire, $T_2 = 13$ K sa température de fluctuation, alors $\chi_1 = \frac{S^2}{T_1}\,\frac{g^2\mu_B^2}{3k}$; $\chi_2 = \frac{g^2\mu_B^2}{T_2}\,\frac{4S^2}{3k}\cdot\frac{1}{2}$ d'où

$$\chi_2/\chi_1 = 4 \quad (29)$$

Figure 23



C'est cette valeur que nous utiliserons dans la suite de notre exposé.

b) Calcul de l'aimantation à saturation

Nous supposons que le moment associé à chaque nickel magnétique est égal à 2,4 μ_B, son moment maximum. Le nombre d'atomes magnétiques est égal à $N_0 y_{Ni} [1-(1-y_{Ni})^{12} - 12 y_{Ni}(1-y_{Ni})^{18}]$ d'où l'équation donnant l'aimantation à saturation σ_S :

$$\sigma_S = N_0 y_{Ni} [1-(1-y_{Ni})^{12} - 12 y_{Ni}(1-y_{Ni})^{18}] \times 2.4 \quad (30)$$

La figure (4c) donne la courbe représentant l'équation (30). On constate que l'aimantation à saturation calculée est bien plus faible que l'aimantation à saturation mesurée. Il n'y a pas proportionnalité entre les deux valeurs mais l'aimantation calculée est environ 5 à 6 fois plus faible que l'aimantation à saturation mesurée dans la région $y_{Ni} \sim 3$ %.

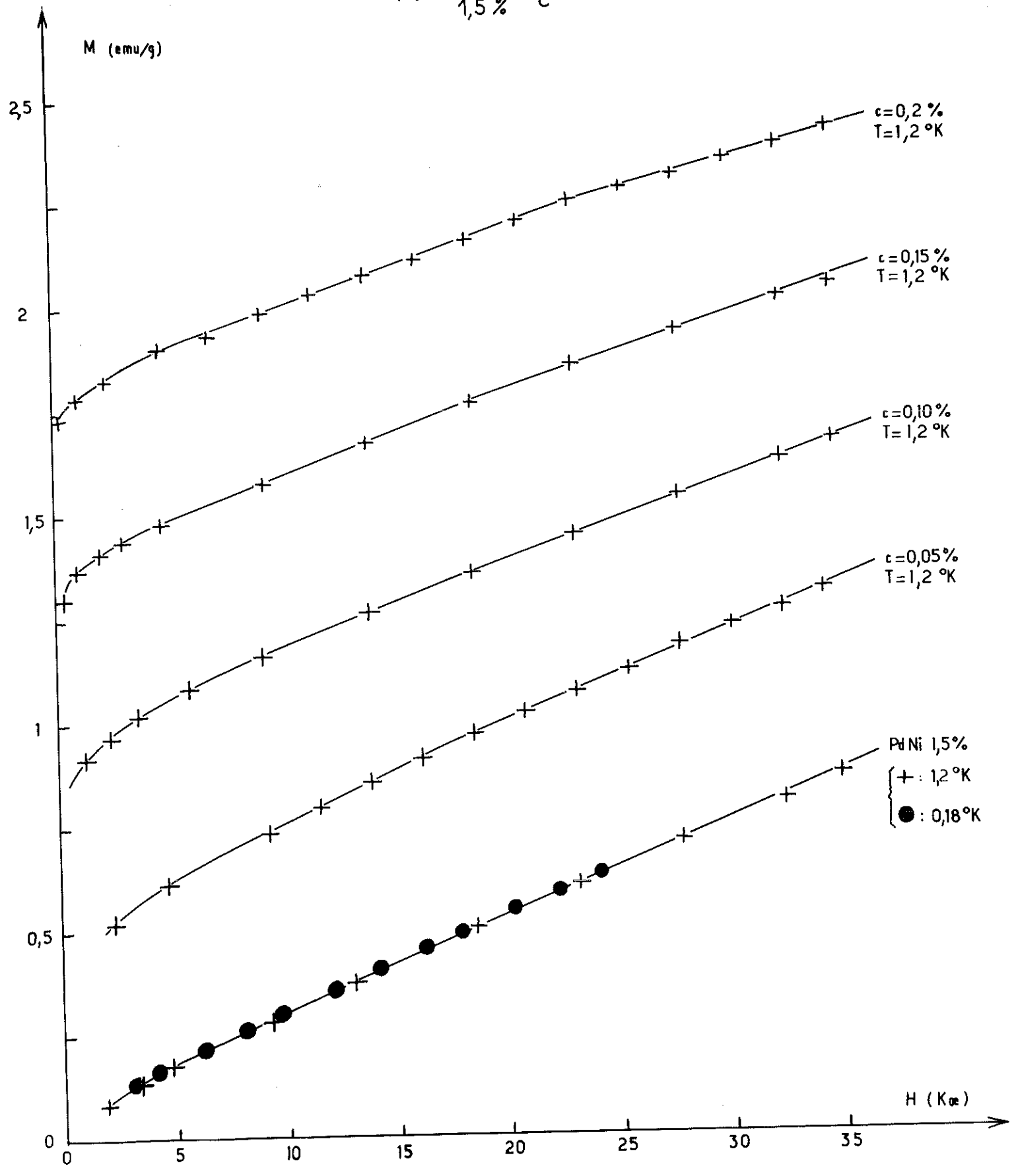
c) Discussion

Les mesures de diffraction neutronique ( ) montrent qu'un atome de fer ou de cobalt polarise la matrice de Pd sur une distance de l'ordre de 10 Å. Il en est de même pour un atome de nickel magnétique (39). Cependant, cet atome magnétique entouré d'impuretés non-magnétiques se trouve en présence non pas d'une matrice de palladium mais d'une matrice de Pd-Ni dont la susceptibilité est beaucoup plus grande. Il doit donc exister autour de chaque nickel magnétique un large moment "induit" non seulement sur le palladium mais aussi sur tous les atomes de nickel qui se trouvent à l'intérieur de la sphère de polarisation.

3.4. Mise en évidence des moments induits

Dans le modèle que nous avons développé nous supposons qu'il existe des atomes de nickel magnétiques, en nombre mal déterminé, dilués dans une matrice de Pd-Ni. Pour étudier les effets induits par les atomes magnétiques, nous avons introduit du fer dont nous savons qu'il est magnétique dans le palladium, en

Figure 24


Pd Ni 1,5 % Fe c
M (emu/g)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
c=0,2 %
T=1,2 °K
c=0,15 %
T=1,2 °K
c=0,10 %
T=1,2 °K
c=0,05 %
T=1,2 °K
Pd Ni 1,5%
+ : 1,2 °K
● : 0,18°K
H (Koe)
0
5
10
15
20
25
30
35

quantité connue dans les alliages Pd-Ni. Nous avons mesuré l'aimantation à 1 K entre 0 et 35 kOe de trois séries d'échantillons de $\underline{PdNi}_y\ Fe_x$; La première série est $\underline{PdNi}_{1.5\ \%}\ Fe_x$ à concentration de nickel constante

y_{Ni} = 1.5 % et à concentration de fer x_{Fe} variable :

x = 0.01 ; 0.02 ; 0.05 ; 0.1 : 0.15 et 0.2 % at

La deuxième et la troisième série sont à concentration de nickel variable et concentration de fer constante.

$\underline{PdNi}_y\ Fe_{0.012\ \%}$ y = 0.2 ; 0.35 ; 0.5 ; 1 ; 1.5 et 2 % at

$\underline{PdNi}_y\ Fe_{0.1\ \%}$ y = 0.35 ; 0.5 ; 1 %

3. 4. 1. La série $\underline{PdNi}_{1.5\ \%}\ Fe_x$

La figure (24) sur laquelle nous avons porté l'aimantation de la série $\underline{PdNi}_{1.5\ \%}\ Fe_x$ montre qu'il y a un accroissement de l'aimantation par rapport à l'échantillon PdNi 1.5 %. Parallèlement on constate une diminution de la susceptibilité paramagnétique. L'aimantation à saturation et la susceptibilité paramagnétique varient linéairement avec la concentration de fer au moins pour les plus faibles concentrations figures (25). L'accroissement de l'aimantation à saturation dû au fer correspond à un moment de 17.5 μ_B par atome de fer au lieu de 10 μ_B dans le Pd. Chaque atome de fer est donc associé à un supplément de moment égal à 7.5 μ_B.

3. 4. 2. Interprétation

On sait que dans les alliages Pd-Fe (21), le moment à saturation par atome de fer et la susceptibilité paramagnétique sont indépendants de la concentration en dessous de 0.3 % at. L'effet observé dans la susceptibilité des alliages $\underline{PdNi}_{1.5}\ Fe_x$ ne peut donc être attribué à une diminution de la susceptibilité de la matrice palladium. Nous l'interprétons de la façon suivante :

Chaque atome de fer induit sur le palladium un moment égal à 7.2 μ_B environ puisque le fer porte un moment de l'ordre de 2.8 μ_B. Les expériences de LOW et HOLDEN [50] montrent qu'à une distance de 10 Å, le moment induit est encore mesurable. Or, d'après les mesures de susceptibilité des alliages Pd-Ni on sait que le supplément de susceptibilité introduit localement par un atome de nickel en son site et sur la matrice est environ 87 fois plus grand que la susceptibilité du palladium. Donc, si on remplace un atome de palladium par un atome de nickel dans la sphère de polarisation d'un atome de fer, le moment induit par le fer sur le nickel est 87 fois plus grand que le palladium. S'il s'agit d'une paire, le moment induit sur chaque atome de la paire est 4 fois plus grand encore que le moment induit sur un atome isolé, d'après l'égalité (29). Nous allons montrer qu'un atome de nickel, isolé ou appartenant à une paire, situé dans la sphère de polarisation du fer peut être saturé. Pour cela nous utilisons la forme de la densité d'aimantation dm/dv à la distance r donnée par LOW et HOLDEN [50] dans le cas du fer dans le palladium :

$$\frac{dm}{dv} = K \frac{1}{r} e^{-qr}$$

avec $q = 0.3$ Å^{-1}

La quantité dm est l'aimantation d'une couronne sphérique d'épaisseur dr et de volume $4\pi r^2 dr$. Cette couronne contient $n = \frac{4\pi r^2 dr}{v_o}$ atomes de palladium.

($v_o = \frac{d^3}{4}$ volume atomique dans le réseau cfc, d distance interatomique). Par conséquent le moment μ_{Pd} porté par un atome de palladium à la distance r d'un atome de fer vaut :

$$\mu_{Pd} = \frac{dm}{n} = \frac{d^3}{4} K \frac{e^{-qr}}{r} \qquad (31)$$

Le moment induit par la polarisation sur un atome isolé μ_1 et le moment induit sur un atome appartenant à une paire μ_2 sont donc donnés par les égalités suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= 87 \mu_{Pd} \\ \mu_2 &= 4 \cdot (87\ \mu_{Pd}) \end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

Pour calculer la constante K, nous écrivons qu'un atome de fer induit sur le palladium dans sa sphère de polarisation un moment égal à 7.2 μ_B. Notre étude des alliages Pd-Fe (21) a montré que l'interaction entre deux atomes de fer distants de 15 à 20 Å est ferromagnétique mais nous n'avons pas pu préciser si cela signifie que la polarisation autour d'un atome de fer s'étend jusqu'à 20 Å ou au contraire si le couplage est ferromagnétique quand les sphères de polarisation de rayon 10 Å sont tangentes. Nous supposerons que la polarisation s'étend jusqu'à 15 Å distance intermédiaire entre 10 et 20 Å. Donc on obtient K à partir de la formule suivante :

$$K \int_{d_0}^{15\text{Å}} 4\pi r^2 dr \, \frac{e}{r}^{-qr} = 7.2 \mu_B$$

avec d_0 = 2.72 Å distance entre premiers voisins. La constante K ne dépend pas beaucoup de la borne supérieure de l'intégrale car la fonction e^{-qr}/r décroît très vite avec la distance. On trouve finalement K = 0.0695 μ_B Å^{-2}. On peut donc maintenant calculer μ_1 et μ_2 à partir des équations (31) et (32). On constate qu'un atome isolé est saturé ($\mu_1 > 2.4\ \mu_B$) s'il est à moins de 6 Å de l'atome de fer et qu'une paire isolée est saturée si elle est à moins de 9 Å de l'atome de fer.

3. 4. 3. Calcul du moment induit et de la susceptibilité

Nous supposerons que la proportion d'atomes isolés et d'atomes appartenant à des paires contenus dans une sphère de rayon r est la même que dans tout l'alliage, c'est-à-dire $(1 - y_{Ni})^{12}$ et $12\, y_{Ni} (1 - y_{Ni})^{18}$ respectivement. De plus nous supposerons que le moment μ_1 d'un nickel isolé vaut 2.4 μ_B pour r < 6 Å, que le moment μ_2 d'un nickel appartenant à une paire vaut 2.4 μ_B pour r < 9 Å et qu'au-delà de 6 et 9 Å respectivement μ_1 et μ_2 sont donnés par les égalités (32). Le moment induit μ_{in} est finalement calculé par l'expression :

$$\left.\begin{aligned} \mu_{in}(\mu_B) = {} & y_{Ni}(1-y_{Ni})^{12}\left[Z_1 \mu_{Ni} + \int_6^{15} 4\pi r^2 dr \, \frac{4}{d^3} \mu_1 dr\right] + \\ & + 12 y_{Ni}^2 (1-y_{Ni})^{18}\left[Z_2 \mu_{Ni} + \int_9^{15} 4\pi r^2 dr \, \frac{4}{d^3} \mu_2 dr\right] \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

avec $\mu_{Ni} = 2.4\mu_B$, 3_1 et 3_2 étant le nombre de sites contenus dans une sphère de rayon 6 et 9 Å respectivement

$$z_1 = 62 \qquad z_2 = 209$$

Finalement μ_{in} se met sous la forme numérique :

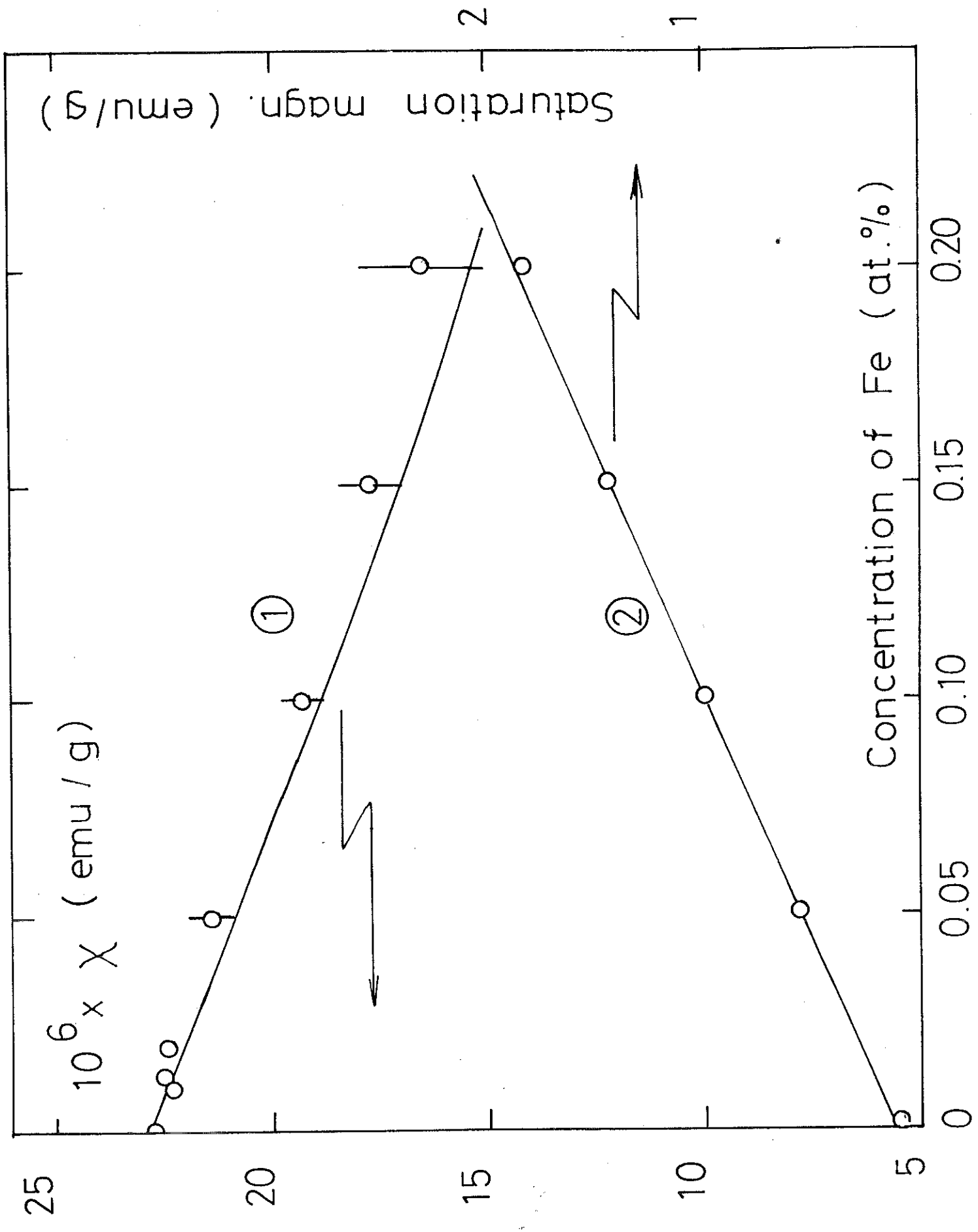
$$\mu_{in} = 488\, y_{Ni}(1-y_{Ni})^{12}\left[1+28\, y_{Ni}(1-y_{Ni})^{6}\right] \qquad (34)$$

Pour $y_{Ni} = 1.5$ % et la formule (34) donne $\mu_{induit} \simeq 8.4\mu_B$ alors qu'on a mesuré $\mu_{induit} = 7.5\mu_B$. Nous pouvons considérer, qu'étant donnée la simplicité du modèle, l'accord entre les deux valeurs est bon. Pour calculer la susceptibilité paramagnétique de ces alliages, nous allons utiliser un modèle simplifié. En effet nous ne connaissons pas la variation de la susceptibilité d'un atome de nickel en fonction du champ moléculaire auquel il est soumis de la part d'un atome de fer. Nous supposerons donc qu'à l'intérieur d'une sphère contenant z sites tous les atomes de nickel sont saturés et ont par conséquent une susceptibilité paramagnétique nulle. La susceptibilité de l'alliage est donc proportionnelle au nombre d'atomes de nickel situés en dehors de ces sphères. Nous négligeons dans ce calcul les atomes de nickel qui sont déjà magnétiques dans le Pd-Ni en dehors de la présence du fer. Le nombre de nickel non saturés vaut $N_o\, y_{Ni}\, (1 - x_{Fe})\, z$. Pour calculer z, nous utilisons le fait que le moment induit par le fer dans un alliage Pd-Ni 1.5 % est égal à 7.5 μ_B, ce qui signifie qu'en moyenne chaque atome de fer sature 3 atomes de nickel ($7.5\mu_B \simeq 2.4\mu_B \times 3$). Donc $zy_{Ni} = 3$ d'où $z = 200$ avec $y_{Ni} = 1.5$ %. Cela correspond à un rayon de 9 Å pour la sphère de polarisation. La susceptibilité des alliages $\underline{PdNi}_{1.5}\, Fe_x$ s'écrit finalement sous la forme :

$$\chi_{all} = \chi_M\, (1 - x_{Fe})\, 200 \qquad (35)$$

où χ_M est la susceptibilité de la "matrice" Pd-Ni 1.5 %. L'équation (35) est représentée sur la figure (25) avec les points expérimentaux. On voit que l'accord est bon dans la limite de l'erreur expérimentale ce qui démontre une fois de plus le caractère local de la susceptibilité introduite par les atomes de nickel dans le palladium.

Figure 25


Saturation magn. (emu/g)
2
1
$10^6 \times \chi$ (emu/g)
①
②
Concentration of Fe (at.%)
0.20
0.15
0.10
0.05
0
25
20
15
10
5

3. 4. 4. Les séries $PdNi_y\ Fe_{0.012\ \%}$ et $PdNi_y\ Fe_{0.1\ \%}$

Le modèle précédent a été développé pour les alliages ayant une concentration de nickel constante. Nous savons qu'il est aussi valable pour les deux séries d'alliages à concentration de nickel variable et concentration de fer fixe. Les courbes d'aimantation de ces deux séries sont représentées figures (26) et (27).

a) L'aimantation à saturation

Le tableau (4) donne l'aimantation à saturation en (uem/g). Les concentrations y_{Ni} et x_{Fe} indiquées sont nominales et non pas analysées :

TABLEAU IV

x_{Fe} (% at) \ y_{Ni} (% at)	0.2	0.35	0.5	1	1.5
0.012	0.090	0.090	0.090	0.120	0.120
0.1		0.600	0.657	0.800	1.00

Si le modèle exposé au paragraphe précédent est correct, l'aimantation σ_s doit croître linéairement avec y_{Ni} à concentration de fer constante puisque le nombre moyen de nickel saturés vaut $N_o x_{Fe} y_{Ni} z$ (avec les notations précédentes), dans le modèle simplifié par tout ou rien. Elle doit s'écrire, si l'on tient compte uniquement de la concentration des impuretés de fer et si on ne compte pas les nickel qui sont déjà magnétiques dans les alliages Pd-Ni en dehors de la présence du fer :

$$\left.\begin{aligned} \sigma_s &= \sigma_o + N_o x_{Fe} y_{Ni} z \mu_{Ni} \\ \sigma_o &= N_o x_{Fe} \mu_{Fe} \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

avec $\mu_{Fe} = 10\mu_B$; $\mu_{Ni} = 2.4\mu_B$; $z = 200$

Figure 26

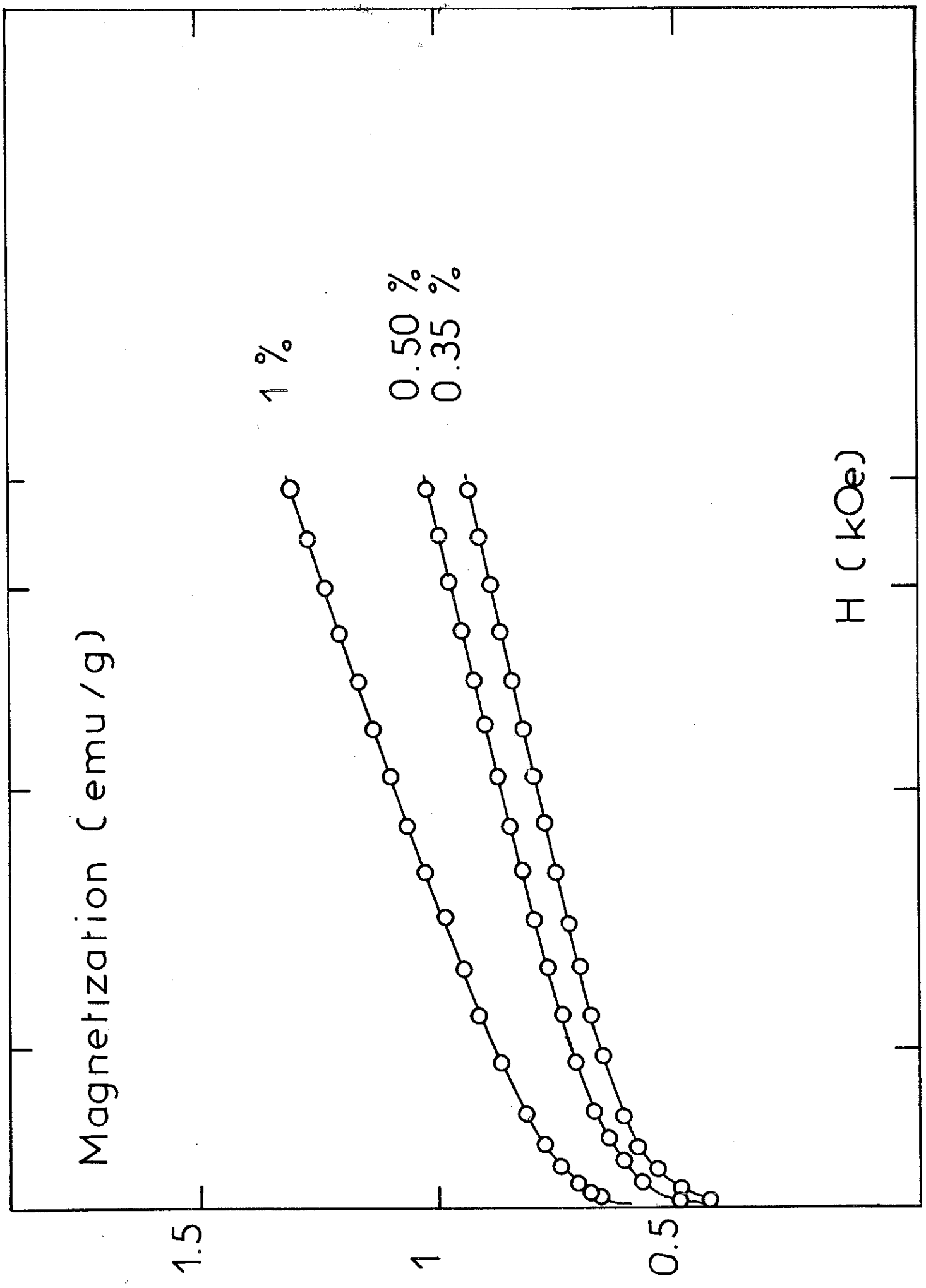
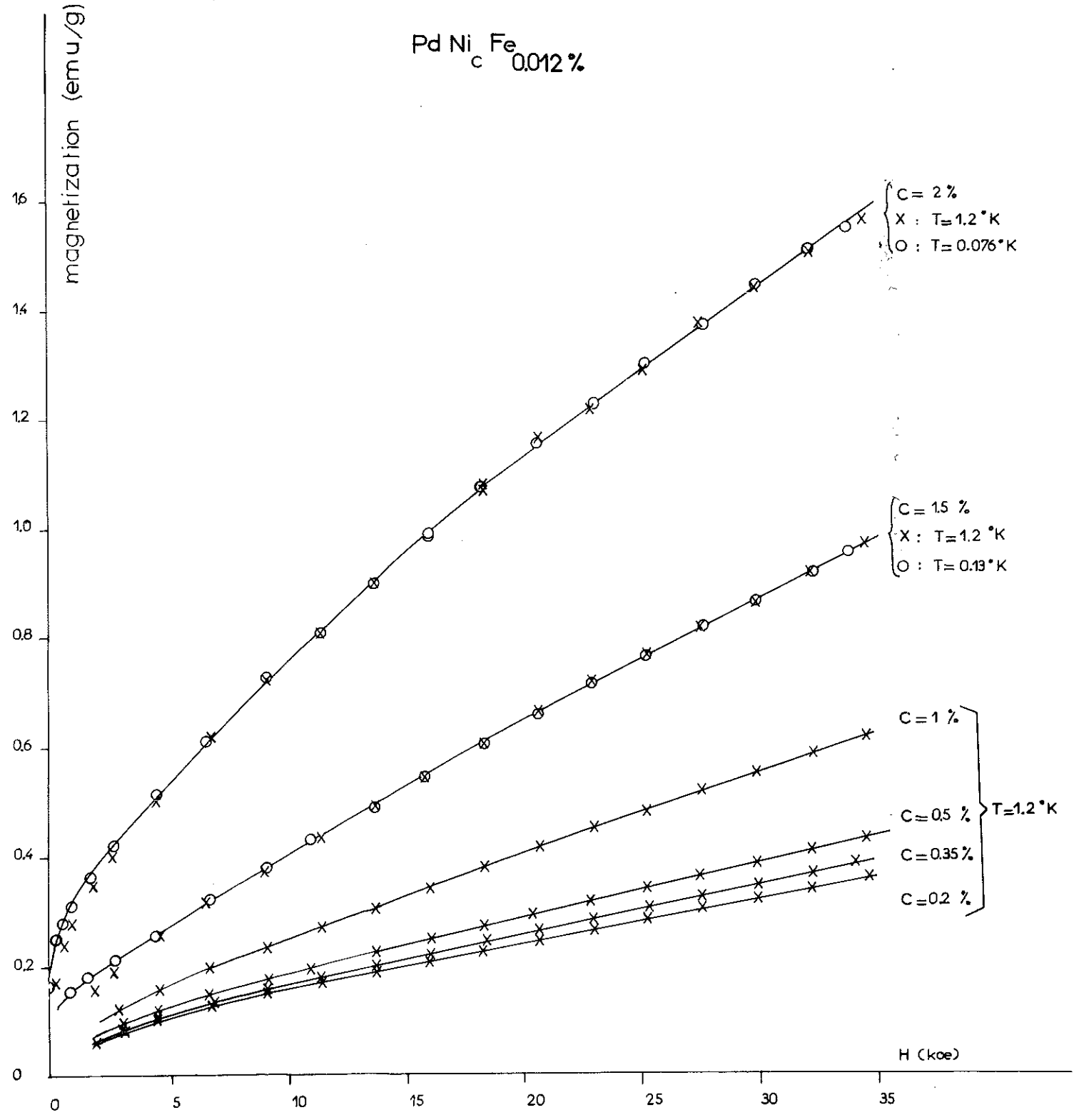


Fig 27


Pd Ni c Fe 0.012 %
magnetization (emu/g)
C = 2 %
X : T = 1.2 °K
O : T = 0.076 °K
C = 1.5 %
X : T = 1.2 °K
O : T = 0.13 °K
C = 1 %
C = 0.5 %
C = 0.35 %
C = 0.2 %
T = 1.2 °K
H (koe)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
0
5
10
15
20
25
30
35

La figure (28) montre que la variation $\sigma_s(y_{Ni})$ est bien linéaire en dessous de 1 % de nickel. La pente de la partie linéaire $\Delta\sigma_s/\Delta y_{Ni}$ est calculée par l'expression

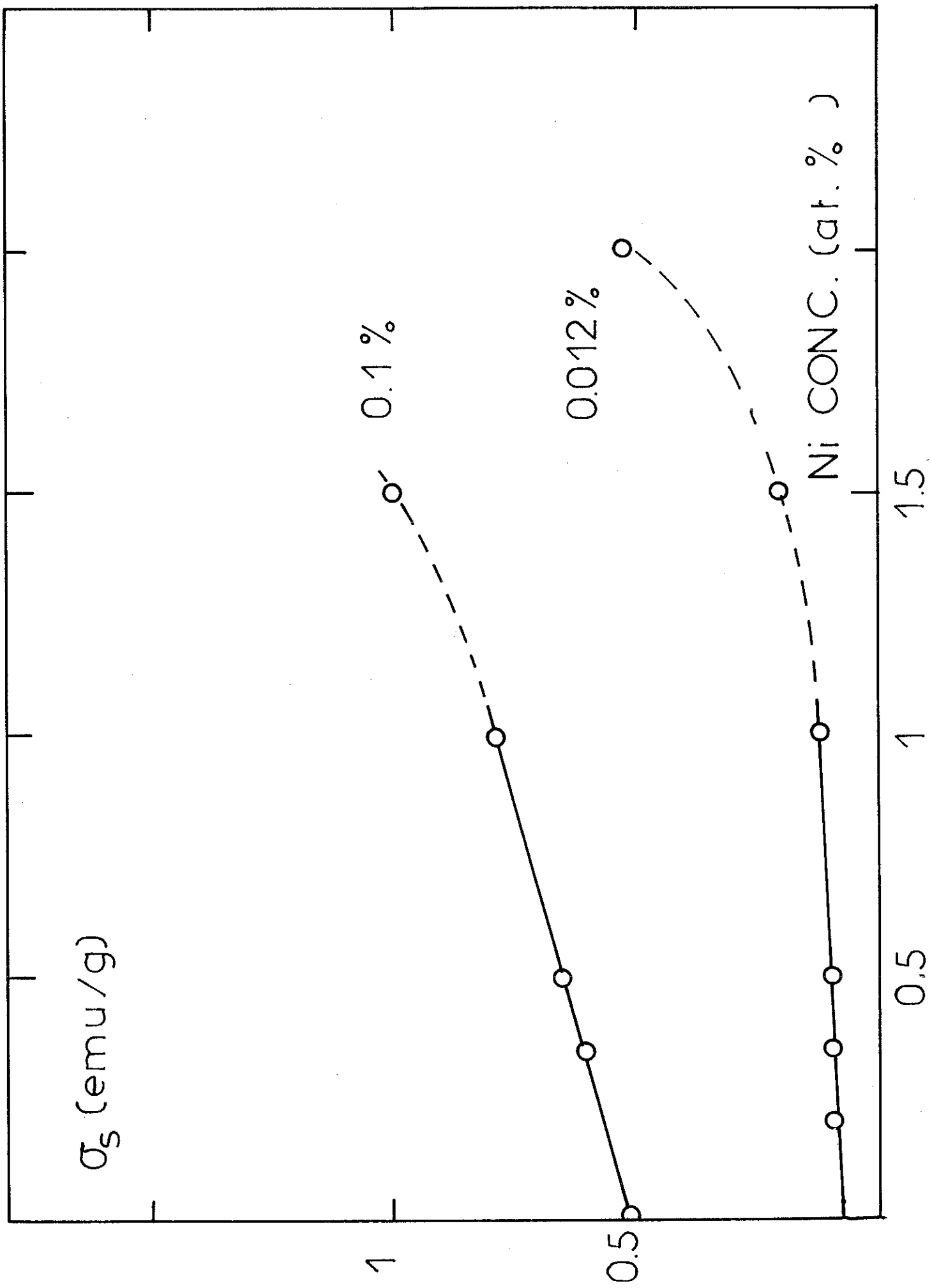
$$\Delta\sigma_s/\Delta y_{Ni} = N_0 x_{Fe} \mu_{Ni} z \qquad (36)$$

Pour x_{Fe} = 0.1 % on calcule une pente de 25.1 uem/g en bon accord avec la valeur mesurée 27.7 uem/g. Pour les plus faibles valeurs de x_{Fe} la pente est évidemment plus petite et il est difficile de la mesurer avec précision. Au-delà de 1 % de nickel, on observe des déviations par rapport à la linéarité figure (28). Nous avons montré précédemment que ces déviations sont dues au magnétisme intrinsèque des alliages Pd-Ni hors de la présence du fer.

b) Existence d'atomes de nickel magnétiques

L'expression (36) montre que pour une concentration de nickel fixe, l'aimantation à saturation doit être proportionnelle à la concentration de fer. Sur la figure (29 b) on voit que la variation de σ_s avec x_{Fe} est bien linéaire mais qu'il y a une ordonnée à l'origine. En réalité ces courbes sont tracées en fonction des concentrations nominales de fer. Pour obtenir les courbes réelles, il suffit d'augmenter ces concentrations d'environ 50 ppm (voir paragraphes précédents). On voit que même avec ce décalage l'extrapolation à x_{Fe} = 0 de σ_s pour y_{Ni} = 1.5 % n'est pas nulle. Pour les concentrations inférieures à 1.5 %, l'incertitude expérimentale ne permet pas de déterminer la valeur extrapolée de σ_s avec précision. Le fait qu'on obtient une aimantation non nulle à x_{Fe} = 0 pour y_{Ni} > 1.5 % apporte bien la preuve que dans l'aimantation à saturation tout n'est pas dû à la polarisation du nickel par le fer et au fer lui-même, mais qu'il existe aussi des atomes de nickel rendus magnétiques par les interactions dans les alliages Pd-Ni ne contenant pas de fer. On peut donc en conclure que contrairement à ce qui a été déduit de la variation du terme en T^2 de la résistivité avec la concentration de nickel (57), l'apparition du magnétisme dans les alliages Pd-Ni n'est pas un phénomène brutal. L'analyse précédente montre qu'il existe des atomes de nickel magnétiques bien en dessous de la concentration "critique".

Figure 28



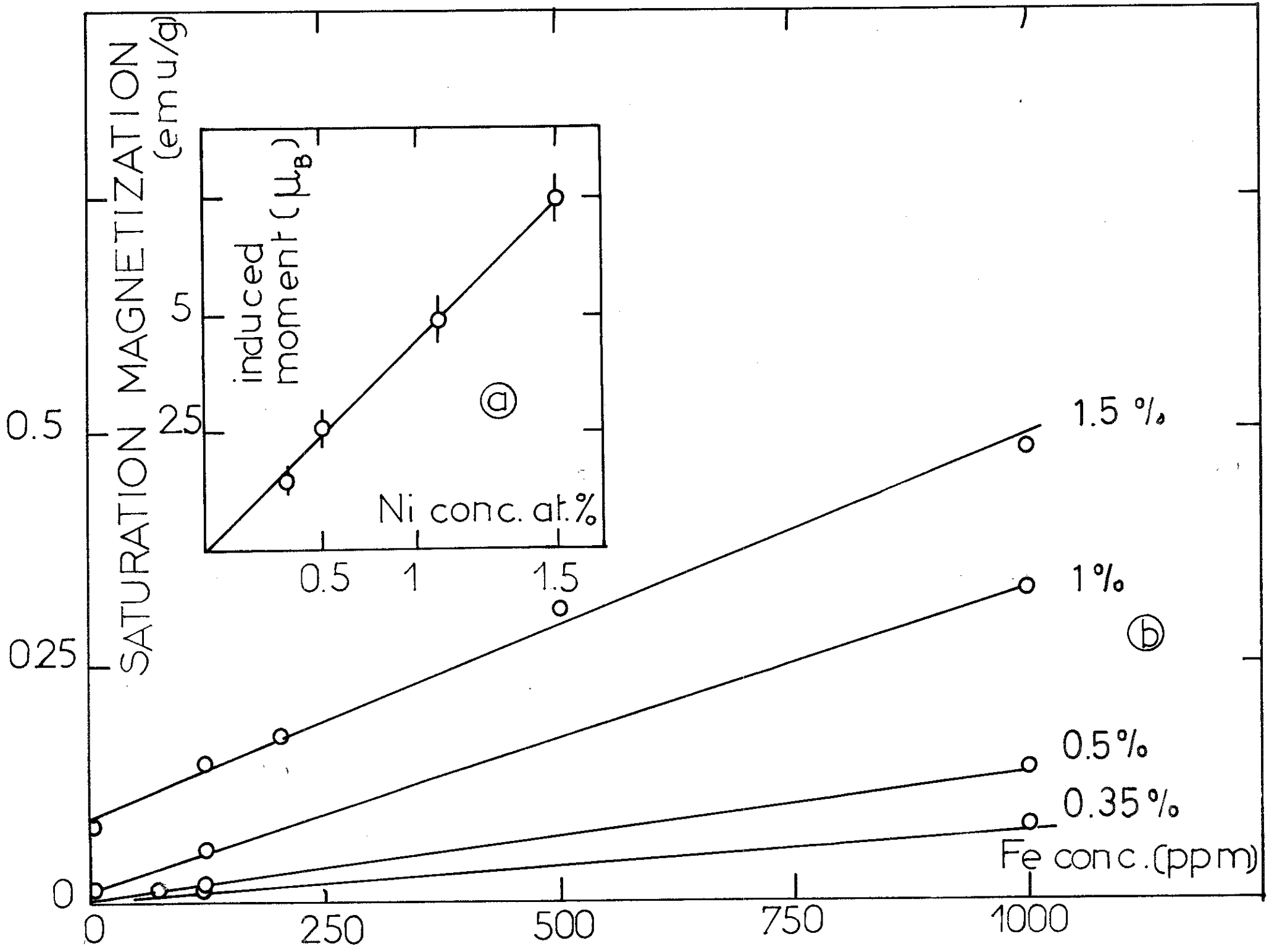

SATURATION MAGNETIZATION (emu/g)
0.5
025
0
0
250
500
750
1000
Fe conc.(ppm)
1.5 %
1%
0.5%
0.35%
ⓑ
induced moment (μ_B)
5
25
Ni conc. at.%
0.5
1
1.5
ⓐ

Figure 29

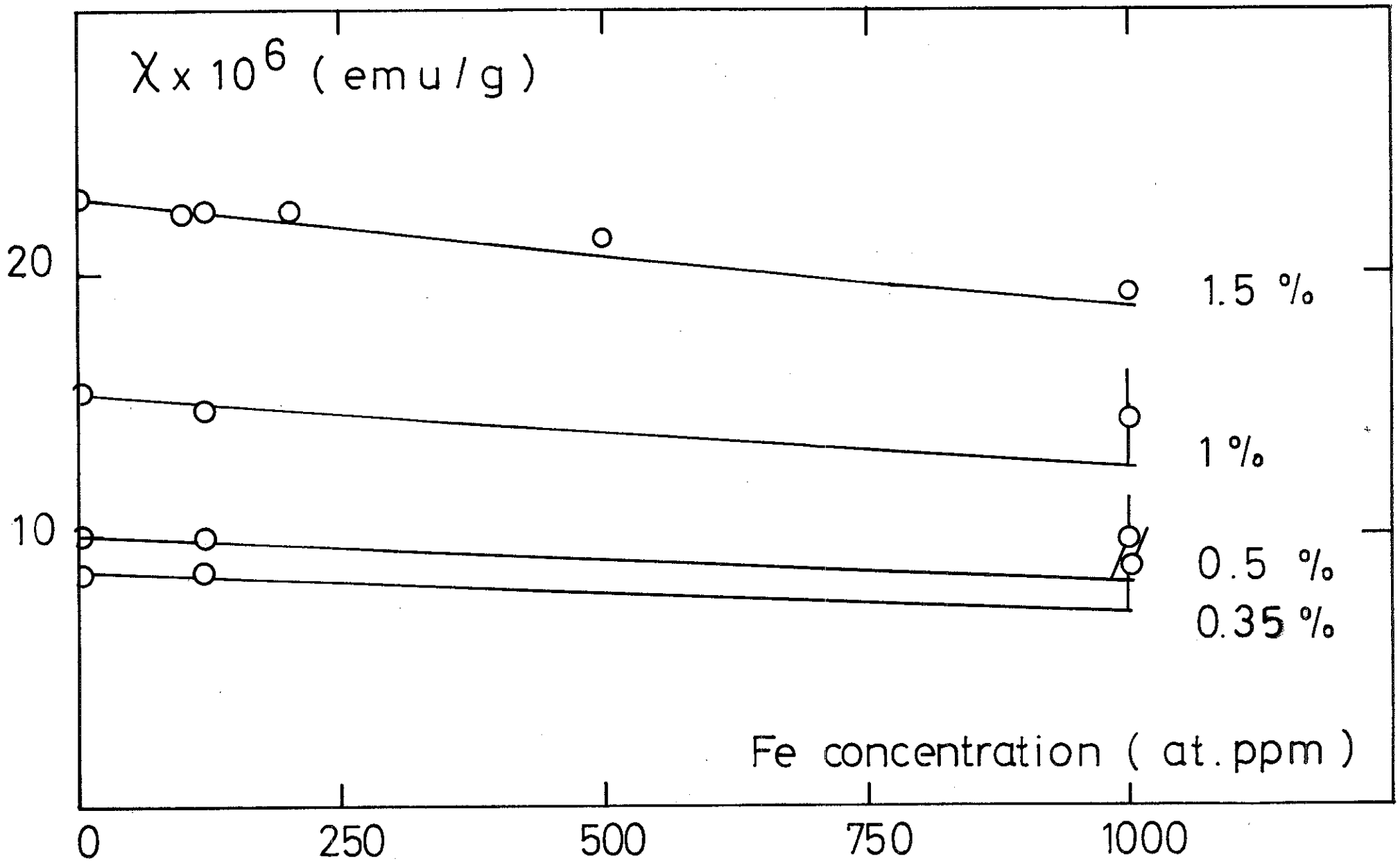

χ x 10^6 (emu / g)
20
10
1.5 %
1 %
0.5 %
0.35 %
Fe concentration (at.ppm)
0
250
500
750
1000

Figure 30

c) La susceptibilité paramagnétique

Nous donnons dans le tableau (5) la susceptibilité paramagnétique en (uem/g) X 10^{6} mesurée entre 20 et 35 kOe environ pour ces deux séries d'alliages.

TABLEAU V

y_{Ni} (% at) / x_{Fe} (% at)	0.2	0.35	0.5	1
0.012	8.20 ± 0.2	8.80 ± 0.3	10.1 ± 0.3	14.9 ± 1.2
0.1		8.95 ± 0.3	9.93 ± 0.3	14.5 ± 1.2

Conformément à notre modèle χ décroît avec la concentration de fer pour une concentration de nickel fixe. Nous avons tracé sur la figure (30) les courbes calculées par la formule (35) en prenant pour χ_M la valeur de la susceptibilité de l'alliage $\underline{Pd}Ni_y$. L'accord avec l'expérience est bon dans la limite de la précision des mesures.

3.5 Application du modèle aux alliages Pd-Ni

Comme nous venons de le voir, les propriétés des alliages $\underline{Pd}Ni$ Fe s'expliquent bien dans un modèle de moment induit par les atomes de fer dans la matrice Pd-Ni. Nous avons vu également qu'il existe intrinsèquement des atomes de nickel magnétiques dans les alliages Pd-Ni. On peut supposer de plus, d'après les résultats des mesures de diffraction de neutrons que la polarisation de la matrice Pd autour d'un nickel magnétique ne doit pas être très différente de celle du fer dans le palladium. Nous supposerons que les atomes de nickel magnétiques jouent le même rôle dans Pd-Ni que les atomes de fer dans $\underline{PdNi}$ Fe. Dans le modèle que nous avons développé, seuls les atomes isolés et les atomes appartenant à des paires ne sont pas magnétiques. Donc les atomes magnétiques, dans la

région de concentration étudiée sont essentiellement disposés en groupe de trois ou plus. Si nous admettons que la polarisation autour d'un groupe de trois a la forme e^{-qr}/r avec $q = 0.3$ Å^{-1} et que son amplitude est trois fois plus grande que celle d'un atome de fer dans PdNi Fe, on peut calculer, d'une façon analogue à celle que nous avons utilisée pour PdNi Fe, à quelle distance r d'un groupe de trois un atome de nickel isolé et une paire de nickel isolée sont saturés. On trouve alors $r \simeq 8.5$ Å pour un atome isolé, $r \simeq 12$ Å pour une paire. Si notre modèle est correct, il doit donc exister une grande région autour des atomes magnétiques contenant un certain nombre d'atomes de nickel polarisés. Cette région doit se comporter comme un moment géant superparamagnétique.

3. 5. 1. Mise en évidence des moments géants - Susceptibilité à basse température

La figure (31 a) montre l'inverse de la susceptibilité initiale mesurée entre 0.05 et 4 K dans un champ de l'ordre de 18 Oe de l'échantillon Pd-Ni 1.5 %. La courbure observée est due au fait qu'on n'a pas soustrait la contribution χ_o indépendante de la température due aux atomes de nickel non magnétiques. Sur la figure (31 b) nous avons construit le diagramme χ_i T en fonction de T. Il présente une partie linéaire au-dessus de 0.9 K, ce qui montre que la susceptibilité quit une loi de la forme

$$\chi_i = \chi_o + C/T$$

entre 0.9 et 4 K. On trouve $\chi_o \simeq (3.3 \pm 0.2)\ 10^{-5}$ uem/g. Cette valeur est environ deux fois plus grande que la valeur mesurée entre 20 et 35 kOe. Cette différence provient probablement de la courbure de l'aimantation paramagnétique en fonction du champ : La susceptibilité est plus grande en champs faibles qu'en grands champs (voir les courbes d'aimantation dans la région $c \lesssim 1$ %). Le même phénomène a été observé dans les alliages Cu-Fe (41) : L'aimantation des atomes isolés qui ont une température de fluctuation de 29 K analogue à celle des atomes de nickel isolés dans Pd-Ni est courbée entre 0 et 50 kOe. La constante de CURIE C contient un terme C' dû aux impuretés parasites de fer et un terme C'' dû aux atomes de nickel magnétiques : $C = C' + C''$. L'hypothèse

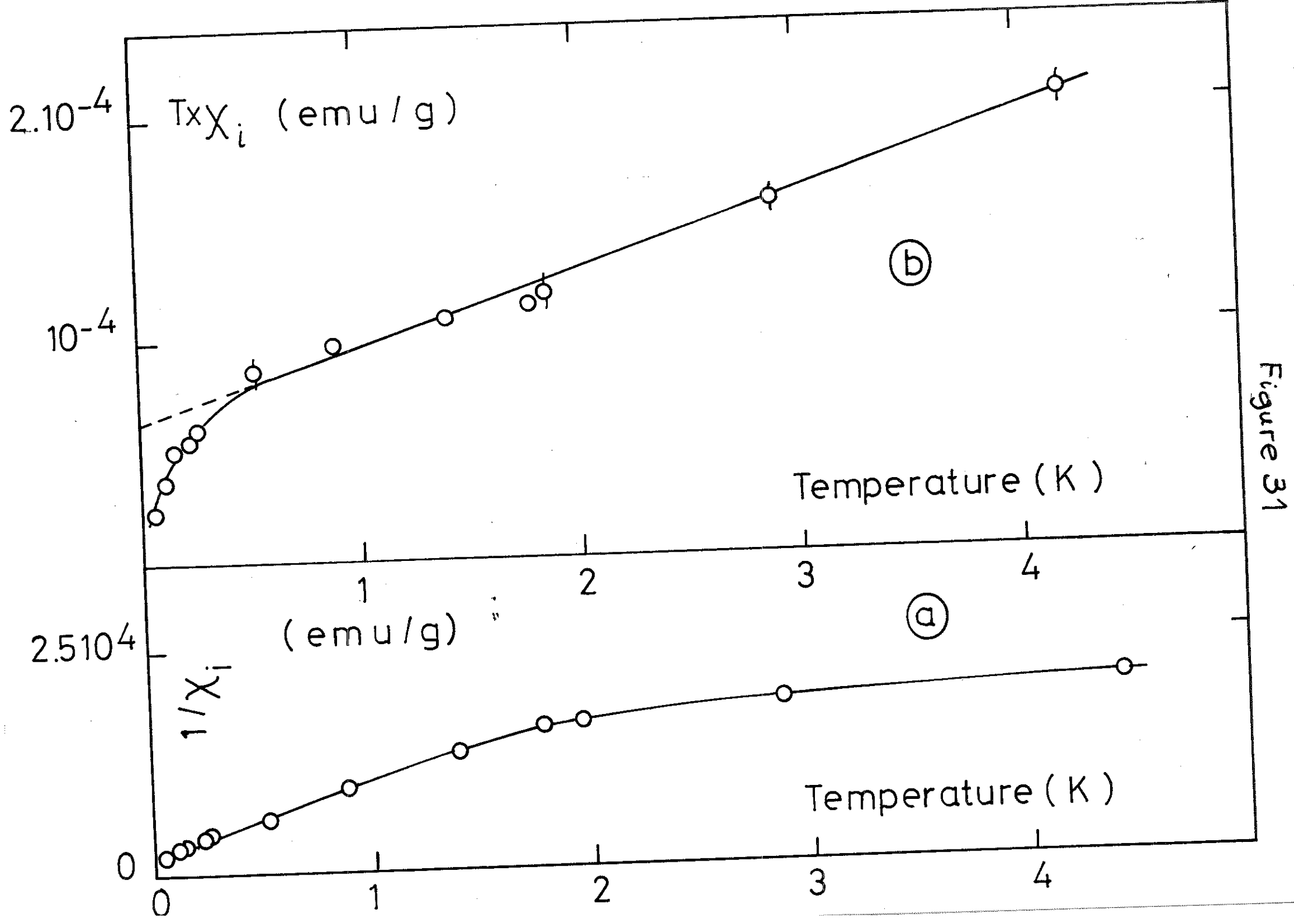

2.10-4
Txχ_i (emu/g)
10-4
b
Temperature (K)
1
2
3
4
2.5104
(emu/g)
1/χ_i
a
Temperature (K)
0
0
1
2
3
4

Figure 31

d'une loi de CURIE est raisonnable car on sait que la température de CURIE des alliages de palladium est très faible aux faibles concentrations de fer et de nickel (40). On calcule aisément C' sachant que l'alliage contient au maximum 50 ppm de fer d'après notre étude précédente et que le moment associé à un atome de fer vaut 17.5 μ_B dans l'alliage Pd-Ni 1.5 % : C' = (2.1 $\pm$ 0.2) 10^{-5} uem/g. On trouve expérimentalement C = (6 $\pm$ 0.6) 10^{-5} uem/g on en déduit C'' = (3.9 $\pm$ 0.8) 10^{-5}. Pour calculer le spin S on utilise l'aimantation à saturation corrigée donnée dans le tableau (1) : σ_S = (0.034 $\pm$ 0.005) uem/g. Nous n'utilisons pas la valeur extrapolée déduite de l'étude des alliages PdNi Fe car il s'agit en réalité d'alliages différents. On peut ainsi se passer de la connaissance du nombre de porteurs de moment :

$$\frac{C''}{\sigma_S} = \frac{2N\mu_B}{3k}(S+1)$$

$$\frac{C''}{\sigma_S} = (11.5 \pm 6)\,10^{-4}$$

On en déduit S = 24 $\pm$ 11 et le moment magnétique μ = 2S = (48 $\pm$ 18)μ_B Ce moment bien supérieur à celui d'un atome isolé, mais aussi à celui d'un groupe de trois confirme bien l'existence des moments géants.

En réalité, la susceptibilité suit une loi de la forme :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T+\varepsilon}$$

avec $\varepsilon \simeq 0.1$ K (courbe en trait plein de lafigure (31 b). Cela semble indiquer que la température de fluctuation des groupes de trois n'est pas nulle. Autrement dit, ces groupes ne sont pas magnétiques à T = 0. Mais comme cette température est très petite ils sont saturés dans un champ magnétique faible ($\mu h \sim k\varepsilon$ d'où h ~300 Oe). Il y a donc une différence très nette de comportement entre les paires et les atomes isolés d'une part qui, ayant une température de fluctuation bien plus élevée ne se saturent pas,même en champ fort et les groupes de trois d'autre part,qui se saturent rapidement.

3. 5. 2. Calcul de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité paramagnétique

a) L'aimantation à saturation

Le moment induit μ_{in} est calculé par l'équation (37) analogue à l'équation (33) dans laquelle μ_1 et μ_2 sont multipliés par trois puisque nous avons supposé que la polarisation induite par un groupe de trois est trois fois plus grande que la polarisation due au fer. Les bornes d'intégration inférieures 8.5 et 12 Å ont été déterminées précédemment. Nous avons choisi la même portée de la polarisation pour un groupe de trois nickel et pour un un atome de fer: $r \simeq 15$ Å. C'est sûrement inexact car la polarisation d'un groupe de trois est plus étendue mais cela n'a pas beaucoup d'importance étant donné que la fonction $K e^{-qr}/r$ décroît très vite et pour les grandes valeurs de r sa contribution est négligeable. La constante K est celle que nous avons calculée précédemment.

$$\mu_{in} = y_{Ni}(1-y_{Ni})^{12}\left[z'_1\mu_{Ni} + 3\int_{8.5\text{Å}}^{15\text{Å}} 4\pi r^2 dr \frac{4}{d^3}\mu_1 dr\right] + 12y_{Ni}^2(1-y_{Ni})^{18}\left[z'_2\mu_{Ni} + 3\int_{12}^{15} 4\pi r^2 dr \frac{4}{d^3}\mu_2 dr\right] \quad (37)$$

μ_1 et μ_2 sont donnés par (32). $\mu_{Ni} = 2.4\mu_B$; z'_1 et z'_2 représentent le nombre de sites contenus respectivement dans une sphère de rayon 8.5 Å et 12 Å . Le nombre N_3 d'atomes appartenant à des groupes de trois et plus vaut :

$$N_3 = N_0 y_{Ni}\left[1-(1-y_{Ni})^{12} - 12y_{Ni}(1-y_{Ni})^{18}\right] \quad (38)$$

Le nombre de groupes de trois vaut donc $N_3/3$. Finalement l'aimantation à saturation σ_S de l'alliage s'écrit :

$$\sigma_S = \frac{N_3}{3}(3\mu_{Ni} + \mu_{in}) \quad (39)$$

Le tableau (6) donne les valeurs de σ_s calculées par l'équation (39) comparées aux valeurs expérimentales, ainsi que les valeurs du moment induit μ_{in} calculé par l'équation (37).

TABLEAU VI

y_{Ni} (%)	1.5	2	2.5	3
σ_s (uem/g) calculée	0.18	0.489	1.08	2.03
σ_s (uem/g) mesurée (corrigée)	0.094	0.462	1.11	2.13
μ_{in} (μ_B)	16 $\pm$ 2	21.4 $\pm$ 2	26.7 $\pm$ 3	31.7 $\pm$ 3

L'accord avec l'expérience est excellent jusqu'à 3 %. Au-delà de cette concentration, l'aimantation à saturation calculée est plus grande que l'aimantation mesurée. C'est dû au fait que la concentration en groupes de trois devient supérieure à 0.2 %. Leur distance moyenne $\bar{r} = 0.349\ c^{-1/3}\ d$ (52) est alors inférieure à 10 Å, il y a superposition de leur sphère de polarisation et effet de saturation sur des atomes de palladium. Ce phénomène est bien connu et a déjà été observé dans les alliages Pd-Fe. On constate que pour l'alliage Pd-Ni 1.5 % le moment total calculé $\mu = 16 + 7.2 \pm 2 = (23.2 \pm 2)\mu_B$ est grossièrement en accord avec celui qu'on a déduit de la constante de CURIE $\mu = (48 \pm 18)\mu_B$. L'écart entre les deux valeurs provient d'une mauvaise évaluation de la quantité de fer et donc de la contribution σ_s des atomes de nickel magnétiques à l'aimantation à saturation totale. On voit donc que l'introduction de la notion de moments géants induits sur le palladium et le nickel par les atomes de nickel magnétiques permet de rendre compte remarquablement de l'aimantation à saturation σ_s des alliages Pd-Ni.

b) La susceptibilité paramagnétique

Nous adoptons le modèle simplifié par tout ou rien, identique à celui que nous avons développé pour calculer la susceptibilité des alliages PdNi Fe : tout atome de nickel situé à l'intérieur d'une sphère de polarisation contenant z sites, centrée sur un groupe magnétique, est saturé et a, par conséquent, une susceptibilité paramagnétique nulle. La susceptibilitéde l'alliage est proportionnelle au nombre d'atomes de nickel situés en dehors de cette sphère de polarisation. Nous vérifions d'abord sur l'aimantation σ_s que ce modèle est à peu près vérifié : le moment induit par un groupe de trois atomes de nickel vaut,

$$\mu_{in} = z\, y_{Ni}\, \mu_{Ni} \qquad (40)$$

et l'aimantation σ_s se calcule par la formule (39) dans laquelle μ_{in} est donné par (40). Si le modèle est correct on doit déduire un nombre z indépendant de la concentration en comparant σ_s mesurée à l'équation (39) dans laquelle μ_{in} est maintenant donné par (40). C'est bien ce qu'on trouve : $z = 460 \pm 50$, ce qui correspond à un rayon de la sphère de polarisation d'environ 11 Å. Nous pouvons maintenant déduire le nombre d'atomes non magnétiques de l'aimantation σ_s mesurée. En effet, si tous les atomes de nickel étaient magnétiques avec un moment $\mu_{Ni} = 2.4\mu_B$, on aurait une aimantation à saturation σ_{s_o} proportionnelle à la concentration :

$$\sigma_{s_o} = N_o\, y_{Ni}\, \mu_{Ni}$$

en réalité $\sigma_s < \sigma_{so}$ et le nombre n de nickel non magnétiques est donné par la quantité

$$n = (\sigma_{so} - \sigma_s)/\mu_{Ni}$$

Parmi ces n atomes la proportion d'atomes isolés est égale à $(1 - y_{Ni})^{12}$ et celle d'atomes appartenant à des paires isolées vaut $12 y_{Ni} (1 - y_{Ni})^{18}$. La susceptibilité $\Delta\chi$ de l'alliage est donc donnée par l'expression :

$$\Delta\chi = n\left[(1-y_{Ni})^{12}\chi_1 + 12 y_{Ni}(1-y_{Ni})^{18}\chi_2\right] \qquad (41)$$

où χ_1 est la susceptibilité d'un atome isolé, χ_2 celle d'un atome appartenant à une paire. On connaît χ_1 expérimentalement par le quantité $N_o \chi_1 / \chi_{Pd} = 87$. De plus, nous avons vu précédemment que $\chi_2 / \chi_1 = 4$. Dans le tableau suivant, nous avons porté les valeurs de $\Delta\chi / \chi_{Pd}$ calculées par (41) ainsi que les valeurs mesurées en fonction de y_{Ni} :

TABLEAU VII

y_{Ni} (%)	0.2	0.35	0.5	1	1.5	2	2.5	3
$\Delta\chi / \chi_{Pd}$ calculée	0.186	0.340	0.505	1.11	1.77	2.07	2.12	1.77
$\Delta\chi / \chi_{Pd}$ mesurée	0.21	0.26	0.45	1.22	2.27	3.0	3.76	3.63

On voit que l'accord avec l'expérience n'est pas très bon. Cependant, les valeurs calculées ont bien la même variation avec la concentration de nickel que les valeurs mesurées. Il ne faut certainement pas attendre mieux d'un modèle aussi simple, d'autant plus que, comme nous l'avons vu précédemment, la condition d'apparition du moment sur un atome de nickel est probablement moins stricte que celle que nous avons choisie :Un atome de nickel peut être rendu magnétique par la présence de deux atome de nickel dans ses deux premières couches de voisins. Qualitativement nos résultats sur les alliages Pd-Ni sont en accord avec d'autres résultats récents (53, 54, 55) concernant les propriétés d'alliages de nickel. L'ensemble de ces résultats montre que la transition de l'état non magnétique vers l'état magnétique se fait par moments géants.

IV - CONCLUSION

L'étude des effets à une impureté ($y_{Ni} < 1$ %) nous a permis de donner une bonne confirmation de la théorie des fluctuations locales de spin de LEDERER-MILLS. Nous avons déduit des mesures de susceptibilité entre 4 et 300 K la température de fluctuation des atomes isolés $T_1 = 25$ K, en bon accord avec nos résultats précédents sur la chaleur spécifique ainsi qu'avec les résultats de la littérature. L'analyse en fonction de la concentration de l'aimantation à T = 0 et de la susceptibilité montre que ces deux grandeurs contiennent un terme proportionnel à la concentration mais aussi un terme proportionnel au carré de la concentration. Ce dernier terme met en évidence les effets d'interaction entre impuretés. Nous avons pu en déduire que la température de fluctuation des paires vaut (13 ± 5) K. Cette valeur seulement deux à trois fois plus faible que celle des atomes isolés montre que les interactions entre atomes de nickel, qui gouvernent l'apparition du magnétisme, sont cependant faibles, beaucoup plus faibles que dans les alliages Cu-Fe par exemple.

D'autre part, nous avons montré qu'il existe dans les alliages Pd-Ni des atomes de nickel magnétiques, en dehors de la présence du fer, bien en dessous de la concentration "critique". De l'étude de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité entre 4 et 0.05 K d'un alliage de concentration 1.5 %, nous avons conclu à l'existence de moments géants formés par les groupes de trois atomes de nickel entourés d'une large région polarisée dans la matrice Pd-Ni. Ces moments géants sont constitués par les moments induits sur les atomes isolés et les paires isolées non-magnétiques. Le mécanisme de leur formation a été mis en évidence dans les alliages PdNi Fe dans lesquels chaque atome de fer sature des atomes de nickel jusqu'à une distance de l'ordre de 10 Å.

Nous avons proposé un modèle simple qui rend bien compte de la variation de l'aimantation à saturation des alliages PdNi et PdNi Fe avec la concentration. Nous en concluons que dans les alliages Pd-Ni, tout comme dans d'autres alliages concentrés de nickel, la transition de l'état non magnétique vers l'état magnétique se fait par moments géants et non de façon homogène. Ce sont les groupes de trois atomes qui gouvernent ici l'apparition du magnétisme.

LEGENDE DES FIGURES

1° Courbes d'aimantation entre 0 et 35 kOe des alliages Pd-Ni 0.2 ; 0.35 ; 0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 ; 2.5; 3 ;et 5 % at
Les nombres indiqués en face de chaque courbe représentant la concentration de nickel en % at.

O: Mesures à 1.2 K

+: Mesures à 0.1 K

2° Courbe montrant l'aimantation à 0.05 et 1.2 K en dessous de 2 kOe.

3° Courbes d'aimantation entre 0 et 75 kOe des alliages Pd-Ni 02, 03, 05, 1, 1.5 % at.

4° a - Aimantation à saturation mesurée des alliages Pd-Ni

O : Nos mesures

Δ : CRANGLE et SCOTT

b - Aimantation mesurée pour $y_{Ni} < 1$ % at

c - Courbe calculée par l'équation (30)

5° Terme β de la chaleur spécifique des alliages Pd-Ni

+ : Nos mesures corrigées (voir texte)

O : Mesures de VAN DAM

6° Susceptibilité du palladium entre 4 et 300 K

+ : Sans correction du fer

O ; Avec correction (voir texte)

7° Compareison de la susceptibilité dupalladium avec la susceptibilité calculée d'après MISAWA en dessous de 100 K.

8° Susceptibilité des alliages Pd-Ni 0, 0.2, 0.5, 1 et 1.3 % entre 4 et 300 K.

9° Inverse de la susceptibilité $\Delta\chi = \chi_{alliage} - \chi_{Pd}$ entre 4 et 300 K.

10° Courbes $1/\Delta\chi$ en fonction de T^2 pour les alliages 0.2 et 0.5 %

11° Courbes $1/\Delta\chi$ en fonction de T^2 pour les allieges 1 et 1.3 %

12° Courbes $(1 + a\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi$ pour 1 %< y_{Ni} <3.5 %
+ : Nos mesures
O : SHALTIEL et al

13° Courbes $(1 + a\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi$ pour y_{Ni} < 1 %
+ : Nos mesures
O : SHALTIEL et al

14° Variation de - Θ et T_o avec la concentration

15° Courbe $\Delta\chi / \chi^2_{Pd}$ entre 4 et 300 K pour les allieges 0.2, 0.5, 1 et 1.3 % at.

16° Courbe $\Delta\chi / y_{Ni}$ en fonction de T entre 4 et 300 K

17° Susceptibilité paramagnétique des alliages Pt-Ni en dessous de 20 %

18° Courbes $\Delta M / y_{Ni}$ en fonction de y_{Ni} pour différentes valeurs du champ

19° Courbes $\Delta\chi / y_{Ni}$ en fonction de y_{Ni} à différentes températures entre 60 et 250 K. Le nombre en face de chaque courbe représente la température.

20° Variation en fonction du champ de M_1 (h) et M_2 (h) (voir texte)

21° Courbes $(1 + a\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi_1$ et $(1 + a\chi_{Pd})^2 / \Delta\chi_2$ entre 4 et 300 K

22° Courbe $\Delta\chi_1 / \chi^2_{Pd}$ entre 4 et 250 K

23° Susceptibilité paramagnétique calculée $\Delta\chi$ / χ_{Pd} par l'équation (26) (voir texte)

24° Courbes d'aimantation des alliages $\underline{PdNi}_{1.5\ \%}\ Fe_x$ entre 0 et 35 kOe.

25° Susceptibilité paramagnétique (1) et aimantation à saturation (2) des alliages $\underline{PdNi}_{1.5\ \%}\ Fe_x$ en fonction de la concentration de fer. La courbe en trait plein pour la susceptibilité est calculée (voir texte).

26° Courbes d'aimantation à 1.2 K entre 0 et 35 kOe des alliages $\underline{PdNi}_y\ Fe_{0.012\ \%}$

27° Courbes d'aimantation à 1.2 K entre 0 et35 kOe des alliages $\underline{PdNi}_y\ Fe_{0.1\ \%}$

28° Variation de l'aimantation à saturation des alliages PdNi Fe à concentration de fer fixe, en fonction de la concentration de nickel.

29° a - Variation du moment induit par le fer en fonction de y_{Ni}

b - Aimantation σ_s des alliages PdNi Fe en fonction de la concentration de fer, à concentration de nickel fixe.

30° Variation de la susceptibilité paramagnétique des alliages PdNi Fe en fonction de la concentration de fer. Les courbes en trait plein sont calculées.

31° a - Inverse de la susceptibilité initiale χ_i de l'alliage PdNi 1.5 % entre 0.05 et 4 K.

b - Diagramme $T\chi_i$ en fonction de T pour cet alliage entre 0.05 et 4 K.

REFERENCES

(1) KONDO J., Progr. Theor. Phys. (KYOTO) 32, 37 (1964)

(2) LEDERER P., MILLS DL., Phys. Rev. 165 - 187 (1968)

(3) RIVIER N., ZUCKERMANN MJ., Phys. Rev. Lett. 21, 904 (1968)
SUHL ., PRL. 19 - 442 - (1967)
RIVIER N., SUNJIC M., ZUCKERMANN MJ., Phys. Lett. 28A, 492, (1969)

(4) SCHINDLER AI., COLES BR., JAP 39, 956 (1968)
SCHINDLER AI., RICE MJ. Phys. Rev. 164, 759 (1967)

(5) CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., GOBRECHT K., TOURNIER R., PRL 20, 193 (1968)

(6) CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., TOURNIER R., and LEDERER P., PRL 21, 1082 (1968)

(7) BERK WF., SCHRIEFFER JR., PRL 17, 433, (1966)
DONIACH S., ENGELSBERG PRL 17, 750, (1966)

(8) TOURNIER R. LT13 Boulder Colorado (1972)

(9) LEDERER P., BLANDIN A., Phil. Mag. 14, 363 (1966)

(10) CAREAGA JA., LACAZE A., TOURNIER R., WEIL L. Proc. of LT10 Conf. Moscou (1966) (Vimiti publishing house, Moscou USSR (1967)

(11) MANHES D., Thèse Etat Grenoble (1971)

(12) FOURNEAUX R., Thèse 3e cycle Grenoble (1968)

(13) MOLLARD Thèse Etat Grenoble (1971)

(14) CHOUTEAU G., MANHES B., TOURNIER R., Proc. of LT11 Conf. St Andrews (1968) Publ. Allen Fynleyson. Mc Call.

(15) SCHINDLER AI., MACKLIET CA., PRL 20, 15 (1968)

(16) BOERSTEL BM., Thèse LEIDEN (1970)

(17) VAN DAM JE., Thèse LEIDEN (1973)

(18) FONER S., DOCLO R., Mac NIFF Jr EJ. JAP 39, 551 (1968)

(19) SHIMIZU M., TAKAHASHI T., KATSUCKI A., J. Phys.Soc. Japan 18, 240 (1963)

(20) MISAWA S., Phys. Lett. 32A, 153 (1970) et Phys. Lett. 32A, 541 (1970)

(21) CHOUTEAU G, TOURNIER R., To be published

(22) SHALTIEL D., WERNICK JH., WILLIAMS HJ., PETER M., Phys. Rev. 135 A, 1346 (1964)

(23) KAISER AB., DONIACH S., Int. Journ. Magn. 1, 11 (1970)

(24) CLOGSTON AM., MATTHIAS BJ., PETER M., WILLIAMS HJ., CORENZWIT E., SHERWOOD RC., Phys. Rev. 125, 541 (1962)

(25) DONIACH S., WOHLFARTH EP., Proc. Roy. Soc. London 295 A, 442 (1966)

(26) LEDERER P., Ecole d'Eté La Colle s/ Loup (1970)

(27) LEDERER P., MILLS DL., PRL 20, 1036 (1968)

(28) MILLS DL., LEDERER P., JPCS 27, 1805 (1966)

(29) ANDERSEN OK., Phys. Rev. B2 883 (1970)

(30) BUCHER E., BRINKMAN WF., MAITA JP., WILLIAMS HJ., PRL 18, 1125 (1967), BRINKMAN WF., BUCHER E., WILLIAMS HJ., MAITA JP., JAP 39, 547 (1968)

(31) PHILLIPS E., et références citées CRC, Crit. Rev. à Sol. St. Sci. 467 (1971)

(32) MARADUDIN AA., MONTROLL EW., WEISS GH., Sol. St. Phys. Supp^{t}. 3 (1963)

(33) FRIEDEL J., LENGLART P., LEMAN G., J Phys. Cham. Sol. 25, 781 (1964), DONIACH S., JPCS 69, 2169 (1968), FREEMAN AJ., DYMMOCK JO., FURDYNA AM., JAP 37, 256 (1966)

(34) CAROLI B., LEDERER P., St JAMES D., PRL 23, 700 51969)

(35) MACKLIET CA., SCHINDLER AI., GILLESPIE DJ., Phys. Rev 1,3283 (1970)

(36) LAUNOIS H. Thèse Paris (1969)

(37) DONIACH S., ENGELSBERG S., BRINKMAN WF., PRL 20, 1040 (1968)

(38) HARRIS R, ZUCKERMANN HJ., Phys. Rev. B 5, 101 (1972)

(39) ALDRED AJ., RAINFORD BD., STRINGFELLOW MW., PRL 24, 897, (1970)

(40) CRANGLE J., SCOTT WR., JAP 36, 921 (1965)

(41) THOLENCE JL., TOURNIER R., PRL 25, 867 (1970) Sol. St. Comm. 11, 895 (1972)

(42) TISSIER B., TOURNIER., à paraître

(43) CLAUS H., AIP Conf. Proc. n°5, Part 2, Magnetism and Magnetic materials 1144 (1971)

(44) SMITH GB., J Phys. F Metal Phys. 2 L55 (1972)

(45) SCHULZ H., 2. Physik 242 381 (1971)

(46) SCHINDLER AI., LAROY BC., Sol. ST. Comm. 9, 1817 (1971)

(47) PURWINS HG, SCHULZ H, SIERRO J, Int. J. Magn. 2 83 (1972)

(48) BOUCAI E., LECOANET B., PILON J., THOLENCE JL., TOURNIER R., Phys. Rev. B 3, 3834 (1971)

(49) COSTA P., SOULETIE J., THOULOUSE D., PRL 24, 900 (1970)

(50) LOW GG., HOLDEN TM., Proc. of. Phys. Soc. 89, 119 (1966)

(51) TARI A., COLES BR., J. of Phys. F. 1 L69 (1971)

(52) CHANDRASEKHAR S., Rev. of Mod. Phys. 86 (1943)

(53) GAUTIER F., LOEGEL B., Sol. St. Comm. 11, 1205 (1972)

(54) ANAMOU A., LOEGEL B., à paraître dans J. of Phys. F

(55) PANISSOD P., à paraître

SPECIFIC HEAT AND SUSCEPTIBILITY ENHANCEMENT IN DILUTE Pd:Ni ALLOYS

G. Chouteau,* R. Fourneaux, K. Gobrecht, and R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique
(Received 18 December 1967)

This paper deals with a study of dilute Pd:Ni alloys, by magnetization and specific-heat measurements on the same samples. As is known, the Stoner enhancement factor of the susceptibility of Pd is very large. Recent theoretical investigations[1-3] have shown that the interactions between spin fluctuations and d electrons result in an increase of the effective electron mass and, consequently, the electronic specific heat. It is therefore particularly interesting to introduce Ni into Pd if it appears that its presence in the alloy increases the susceptibility above that of pure Pd without the Ni itself having a magnetic moment.

In 1962, Bozorth, Davis, and Wernick[4] showed that, in contrast to the Pd:Fe and Pd:Co alloys, the paramagnetic Curie temperature of Pd:Ni becomes zero for concentration lower than 2.25%. The study of the saturation magnetization of concentrated Pd:Ni alloys[5-7] allowed us to estimate that the magnetic moment of Ni vanishes near 2% concentration. Shaltiel et al.[8] have shown that the Curie-Weiss law is not obeyed below 2% Ni and that the Ni increases the Pd susceptibility. But since their alloys probably contained impurities possessing their own magnetic moments, it is difficult to divide the total susceptibility they measured into the various contributions. This is the reason why we measured the magnetization of Pd:Ni alloys in fields[9] up to 35 kOe and temperatures ranging from 0.05 to 4°K, studying the disappearance of the magnetic moment and the enhancement of the paramagnetic susceptibility.

All our samples were melted for one hour at 1650°C in a vacuum furnace in Al_2O_3 crucibles. Some of them were quenched in oil after annealing in vacuo at 900°C. No difference was found between the annealed and quenched and the untreated samples which we attribute to the excellent solubility of Ni in Pd.

The samples obtained in this way were used in their entiretry to measure the specific heat as well as the susceptibility. They were in the form of cylinders of 20 mm in length and 7 mm diam, weighing about 10 g. A small piece was cut from one end for analysis and to obtain a clean straight surface to assure a good thermal contact between the cooling part of the cryostat and the sample.[9]

High-precision spectroscopic analysis of several samples showed no significant difference (a few percent relatively) between the real and the nominal atomic concentrations. After some final investigations the samples will be analyzed completely, but we are already quite sure that the nominal concentration indicates well enough the real concentrations simply because the whole ingot was used for the measurements.

The magnetization has been measured as a function of the external field H for different temperatures. From the linear part of the curves at high fields and temperatures below 2°K, one can split the magnetization into two terms:

$$\sigma = \sigma_m(H, T, c) + \chi(c)H.$$

σ_m saturates easily at $\sigma_S(c)$ for any concentration c if $H > 20$ kOe in the least favorable case and $T < 2$°K. $\chi(c)$ is independent of the external field. It represents the paramagnetic susceptibility and is independent of temperature ($T < 2$°K). Below 1.5% Ni (Table I), $\sigma(c)$ becomes a constant corresponding to about the saturation magnetization of 70 ppm Fe (Table I). (The system Pd:Fe will be the subject of a different paper.[10]) Most of this impurity is introduced by the use of Al_2O_3 crucibles, since pure Pd as received does not show the same effect until it is melted itself in such a crucible. The introduction of Fe during the melting seems rather reproducible. Above 1.5% Ni the saturation magnetization increases rapidly with concentration, thus showing the presence of magnetic Ni atoms.

The relative increase of the paramagnetic susceptibility, $\Delta\chi/\chi_{Pd}$, with Ni concentration (Fig. 1) rises up to a maximum of 4 at 2.5% Ni and then decreases again (Table I). This decrease in the ferromagnetic region has already been observed in the Pd:Fe system.[11]

We also measured the specific heat of the same samples between 0.3 and 3°K using a cryostat described elsewhere.[12] The results can be represented[13] by $C = \gamma T + \beta T^3$. In particular no evidence was found for a term $T^3 \ln(T/T_F)$.[14] The relative increase of the electronic specif-

Table I. $\chi_F = (dM/dh)$ is the paramagnetic susceptibility of Pd:Ni alloys at $h > 20$ kOe and $T = 0.1°K$; σ_s the saturation magnetization. The error on the electronic specific-heat coefficient γ is estimated to be ±0.5%.

Ni concentration (at.%)	$10^6\chi_F$ (emu g^{-1})	$\Delta\chi_F/\chi_{Pd}$	σ_s (emu g^{-1})	γ (mJ mole^{-1} deg^{-2})	$\Delta\gamma/\gamma_{Pd}$
0	7.0 ±0.01	0	0.035 ±0.004	9.40	0
0.2	8.44 ±0.1	0.21 ±0.02	0.026 ±0.003	9.89	0.052
0.35	8.80 ±0.15	0.26 ±0.02	0.036 ±0.004	9.96	0.0595
0.5	10.15 ±0.15	0.45 ±0.02	0.035 ±0.004	10.26	0.0915
1	15.55 ±0.3	1.22 ±0.02	0.042 ±0.005	11.14	0.185
1.5	22.9 ±0.3	2.27 ±0.05	0.080 ±0.008	12.43	0.32
2	28.0 ±0.4	3.00 ±0.06	0.515 ±0.01	13.12	0.395
2.5	33.3 ±0.6	3.76 ±0.09	1.17 ±0.02	14.76	0.570
3	32.4 ±0.6	3.63 ±0.09	2.20 ±0.04	15.13	0.610
5	17.8 ±1.6	1.54 ±0.23	6.44 ±0.06	13.46	0.430
10	6.8 ±2.4	−0.03 ±0.3	13.40 ±0.07	11.88	0.265

ic heat, $\Delta\gamma/\gamma_{Pd}$, is plotted against concentration in Fig. 1, where it can be seen to be of the same form as $\Delta\chi/\chi_{Pd}$ though much smaller (Table I). Below 0.5% we find the following expressions:

$$\frac{1}{\chi_{Pd}}\frac{\Delta\chi}{\Delta c} \simeq 87; \quad \frac{1}{\gamma_{Pd}}\frac{\Delta\gamma}{\Delta c} \simeq 15.$$

Between 0.5 and 1.5% the results indicate that there are some interactions between nickel atoms. Above 1.5% the σ_S curve shows the effect of these interactions; certain impurities become magnetic.[15]

The specific-heat results seem to be in agreement with those from Schindler et al.,[16] who found in addition an electrical resistivity term $A(c)T^2$ with $(1/A)(dA/dc) \simeq 750$. These properties can be interpreted as an increase of the value of the intra-atomic Coulomb interaction with respect to that in pure Pd. Lederer and Mills[17] developed a theory which relies upon this increase being localized near the Ni atoms. The Ni atoms, being nearly magnetic, enhance the spin polarization and the amplitude of the spin fluctuations in their near neighborhood. Using this theory we could compute directly the properties of Pd from the ratio

$$\frac{\gamma_{Pd}}{\chi_{Pd}}\frac{\Delta\chi}{\Delta\gamma} = \frac{87}{15} = 5.8$$

because this ratio is equal to $\alpha_0\rho^*/3\rho$, ρ^*/ρ being the ratio of the enhanced density of states deduced from specific heat data to the bare density of states, and α_0 being the enhancement parameter of the matrix:

$$\alpha_0 = \frac{\rho^*}{\rho}\frac{\chi_{Pd}}{\chi_{sh}},$$

where χ_{Pd} is the measured susceptibility of the matrix and χ_{sh} a susceptibility deduced from the specific heat data of Pd using the free-electron model.

From our measurements we find $\chi_{Pd}/\chi_{sh} = 5.8$; and then, from the preceding formulas,

$$\rho^*/\rho = 1.73; \quad \alpha_0 = 10.$$

Finally, we can compute theoretical values

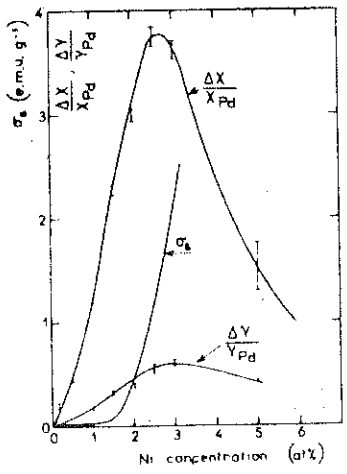


FIG. 1. The increase of the electronic specific heat of Pd:Ni alloys $(\gamma_{Pd:Ni}-\gamma_{Pd})/\gamma_{Pd} = \Delta\gamma/\gamma_{Pd}$; the increase of the paramagnetic susceptibility $(\chi_{Pd:Ni}-\chi_{Pd})/\chi_{Pd} = \Delta\chi/\chi_{Pd}$; the saturation magnetization σ_s as a function of Ni concentration.

for $\Delta\gamma$, $\Delta\chi$, and A at low concentrations from the Lederer and Mills theory which are in good agreement with the experimental value. The ρ^*/ρ ratio seems quite reasonable.[3,18,19] Another fact seems to support the theory of the localized enhancements.[15,16] Although the mean increase of the susceptibility is high, the moment of the Fe impurities does not change with Ni concentration. This can be understood only by a localized increase of χ in the neighborhood of the Ni atoms.

We could obtain some data for the coefficient of the T^3 term of the specific heat, in spite of the small value of the ratio $\beta T^3/\gamma T$ even at 3°K. Although further investigations are under way to lower the error in β, we can already say that there is a steady increase of the calculated Debye temperature Θ_D with concentration; but our results do not determine whether it is a new βT^3 term or whether it is a real variation of Θ_D.

For high concentrations, Θ_D falls off again and at 10% it is approximately the same as for our pure Pd (235 ± 8°K). This behavior cannot be explained by a mass effect but rather by the magnetic fluctuations or perhaps by a phonon-paramagnon coupling.[20]

We would like to thank Professor J. Friedel, Professor A. Blandin, and Professor B. Dreyfus for continued interest in these experiments, Dr. Lederer for stimulating discussions, and Dr. O. Bethoux for the preparation of the specimens.

---

*In partial fulfillment of a thesis.

[1]N. F. Berk and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters 17, 433 (1966).

[2]S. Doniach and S. Engelsberg, Phys. Rev. Letters 17, 750 (1966).

[3]S. Doniach, Phys. Rev. Letters 18, 554, (1967).

[4]R. M. Bozorth, D. D. Davis, and J. H. Wernick, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 17, 112 (1962).

[5]J. Crangle and W. R. Scott, J. Appl. Phys. 36, 921 (1965).

[6]J. P. Burger, thesis, Université de Strasbourg, 1964 (unpublished).

[7]H. Kimura, A. Katsuki, and H. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 21, 307 (1966).

[8]D. Shaltiel, J. H. Wernick, H. J. Williams, and M. Peter, Phys. Rev. 135, A1346 (1964).

[9]J. A. Careaga, A. Lacaze, R. Tournier, and L. Weil, in Proceedings of the Tenth International Conference on Low Temperature Physics, Moscow, USSR, 1966 (to be published).

[10]O. Bethoux, G. Chouteau, and R. Tournier, to be published.

[11]J. I. Budnick, J. Lechaton, J. H. Wernick, S. Foner, E. J. Macniff, D. J. Kim, and B. B. Schwartz, to be published.

[12]K. H. Gobrecht, J. J. Veyssie, and L. Weil, in Proceedings of the 1966 Low Temperature Calorimetry Conference, Otaniemi, Finland (to be published).

[13]There is no specific-heat anomaly between 0.3 and 3°K even for the 2% alloy, because the Curie temperature is higher than 4°K.

[14]E. Bucher, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and H. J. Williams, Phys. Rev. Letters 18, 1125 (1967); S. Doniach, S. Englesberg, and M. J. Rice, in Proceedings of the Tenth International Conference on Low Temperature Physics, Moscow, USSR, 1966 (to be published).

[15]P. Lederer and A. Blandin, Phil. Mag. 14, 363 (1966).

[16]A. I. Schindler and B. R. Coles, to be published; A. I. Schindler and M. J. Rice, Phys. Rev. 164, 759 (1967).

[17]P. Lederer and D. L. Mills; Phys. Rev. 165, 837 (1968).

[18]J. Friedel, P. Lenglart, and G. Leman, J. Phys. Chem. Solids 25, 781 (1964); G. Allan, thesis, 1967 (unpublished).

[19]A. J. Freeman, J. O. Dimmock, and A. M. Furdyna, J. Appl. Phys. 37, 1256 (1966).

[20]P. Lederer, private communication.

SPECIFIC HEAT OF NEARLY MAGNETIC CENTERS IN Pd:Ni ALLOYS

G. Chouteau, R. Fourneaux, and R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble, France

and

Pascal Lederer
Physique des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, France
(Received 22 January, 1968)

A number of studies have been performed recently on the magnetic properties,[1] the resistivity,[2] and the electronic specific heat[3,4] of nearly ferromagnetic or ferromagnetic Pd:Ni alloys. In this Letter we present a study of the variation of the T^3 term in the specific heat of Pd:Ni alloys with various concentrations. This variation has been mentioned in a previous Letter.[4]

Two models have been used to describe the properties of nearly ferromagnetic transition-metal alloys. The first model[2,5,6] uses a concentration-dependent, spatially averaged exchange interaction between the d electrons, and therefore treats the alloy as a pure metal. Using the concentration c as an implicit parameter, this model predicts that the electronic specific heat γ behaves as $\ln\bar{\chi}$ ($\bar{\chi}$ is the static uniform susceptibility),[5,6] while the coefficient A of the T^2 term of the resistivity[2] varies as χ^2. Furthermore, the low-temperature specific heat of a nearly ferromagnetic alloy should have the form[6]

$$\frac{C_v(c)}{T} = \gamma(c) + \frac{2\pi^2[\alpha(c)-1]^2}{5\alpha(c)}\left[\frac{T}{T_{f(c)}}\right]^2 \ln\frac{T}{T_{f(c)}} \tag{1}$$

with $T_{f(c)} \approx \{\frac{1}{4}\pi[\alpha(c)-1]n(E_F)\}^{-1}$ and $\chi(c) = \frac{1}{2}g^2\mu_B{}^2\alpha(c)n(E_F)$, where $\alpha(c) = [1-U(c)n(E_F)]^{-1}$. $U(c)$ is a spatially averaged intra-atomic Coulomb interaction. Thus, for $\alpha(c) \gg 1$,

$$\frac{C_v(c)}{T} = \gamma(c) - \frac{2\pi^2\alpha(0)}{5}\left[\frac{\chi(c)}{\chi(0)}\right]^3\left[\frac{T}{T_{f(0)}}\right]^2 \ln\frac{\chi(c)}{\chi(0)} + \frac{2\pi^2\alpha(0)}{5}\left[\frac{\chi(c)}{\chi(0)}\right]^3\left[\frac{T}{T_{f(0)}}\right]^2 \ln\frac{T}{T_{f(0)}}. \tag{2}$$

An anomalous specific heat of the form (1) may have been observed in concentrated Rh:Ni alloys.[7]

The second model[8,9] focuses on the electronic properties of dilute alloys such as Pd:Ni and assumes that the main effect of the impurity is to change locally the value of the intra-atomic Coulomb integral. This model treats in detail the inhomogeneity of the exchange enhancement and adds the effect of independent impurities, thus exhibiting a susceptibility, a resistivity, and a specific heat which vary linearly with concentration, and therefore with each other. It accounts satisfactorily for the observed values of γ, χ, and A in Pd:Ni alloys[2-10] for concentrations $c < 1\%$. Another important difference between the uniform-enhancement model and the local one arises in the prediction of the low-temperature behavior of the specific heat in Pd:Ni alloys. The $T^3\ln T$ term in the local-enhancement model does not have the same concentration dependence and the same characteristic fluctuation temperature.

The measured specific heat of paramagnetic Pd:Ni alloys with c smaller than 2% does not contain a $T^3\ln T$ or T^3 term with the c dependence exhibited in Eqs. (1) and (2) between 0.4 and 3°K, but an additional term which behaves like T^3 within experimental errors, and which varies linearly with concentration, and therefore with $\chi(c)$. Magnetic measurements provide a check that the ordering temperature of 1.5% Pd:Ni is well below 0.3°K while that of the 2% alloy is well above 4 K. We have plotted (Fig. 1) β and γ versus the concentration. The alloy with 0 Ni concentration contains, in fact, 70 ppm of Fe,[4] which is introduced upon melting in Al_2O_3 crucibles. Our pure Pd contains less than a few ppm Fe or Co, as shown by the magnetization measurements at 1.2°K. In Table I we have gathered values of β and γ for 11 Pd:Ni alloys, a pure Pd sample prepared under the same conditions as our Pd:Ni alloys, a wire of pure Pd as received

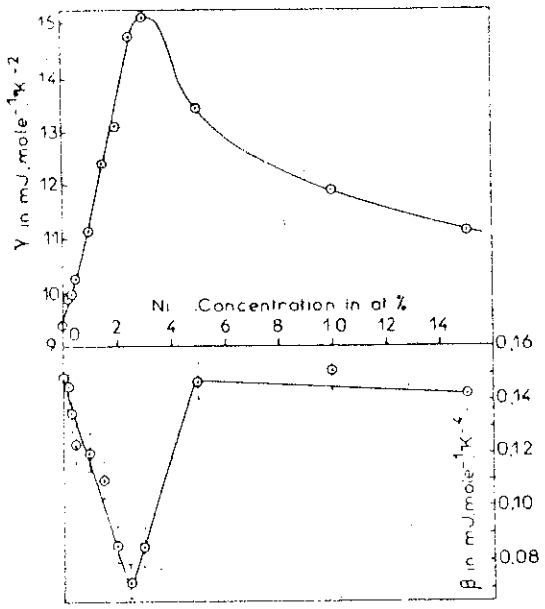


FIG. 1. The γT and βT^3 terms of the specific heat of Pd:Ni alloys are plotted versus Ni concentration.

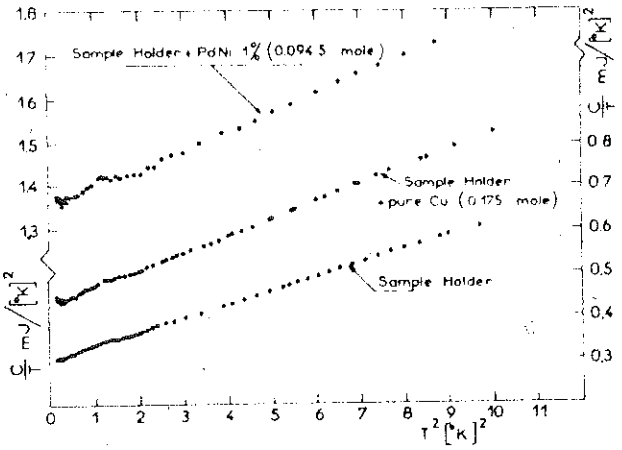


FIG. 2. Plot of the heat capacity of the sample holder alone, of the sample holder with a Pd:Ni alloy, and with a copper sample.

from the producer, and a Pd:Cu 1.5% alloy. The experimental apparatus has been described elsewhere.[11] Its accuracy had been tested on a pure Cu sample which had been studied by numerous workers.[12] Very satisfactory results were obtained.[13] Further checks have been performed in order to increase our confidence in our experimental results. We have measured the specific heat of a pure Cu sample, the weight of which (10 g) was such that the phonon contribution to the heat capacity was comparable with the βT^3 term in the heat capacity of a Pd:Ni alloy. We have plotted (Fig. 2) the heat capacity versus temperature. It is thus possible to estimate the dispersion of our points and the relative magnitude of the terms we measure experimentally. The bump at 1.2°K is observed systematically. It is a negligible error due to the change of reference in the calibration of the thermometer. For Cu, we have measured

$$C(\text{mJ/mole °K}) = 0.714T + 0.049T^3.$$

Table I. The specific heat between 0.4 and 3°K is analyzed by a law $C = \gamma T + \beta T^3$. The uncertainties on γ and β are, respectively, ±0.5% and ±0.007 mJ/mole °K⁴. The γ values are in good agreement with Schindler's results. The β value of 2% is also in agreement.[3] A systematic error for each alloy can be introduced by the computation method with the standard law for the resistance. It is possible that our β values are systematically too high by 0.01 mJ/mole deg⁴.

Samples	γ (mJ mole^{-1} °K^{-2})	β (mJ mole^{-1} °K^{-4})	θ_D (°K)
PdCu 1.5 at.%	9.15	0.128	248
Pd wires	9.44	0.147	237
Melted Pd	9.40	0.149	236
PdNi 0.2%	9.89	0.145	
PdNi 0.35%	9.96	0.130	
PdNi 0.5%	10.26	0.123	
PdNi 1%	11.14	0.120	
PdNi 1.5%	12.43	0.110	
PdNi 2%	13.12	0.0856	
PdNi 2.5%	14.76	0.067	
PdNi 3%	15.13	0.085	
PdNi 5%	13.46	0.147	237
PdNi 10%	11.88	0.151	235
PdNi 15%	11.12	0.142	239

The T^3 term is off by 3% of the usually observed[12,13] value (0.0475). The γT term only represents one-third of the specific heat of the sample holder at 0.3°K; this, of course, does not occur for Pd:Ni alloys.

Our pure Pd in wire, the pure Pd which we melted in Al_2O_3 crucibles, the Pd:Cu 1.5% alloy, our Pd:Ni alloys with concentrations of 5%, 10%, and 15% – all have a Debye temperature which is well below all the Debye temperatures which have been measured so far for pure Pd: Boerstel,[14] 267°K; Rayne,[15] 274°K; Hoare,[16] 274°K; Rayne,[17] 294°K; Schindler,[18] 272°K. Notice also the dispersion in the γ values. We have found that the magnetic term due to iron impurities interactions for $c > 0.02\%$ in palladium gives an apparent contribution to the T^3 term above 1°K which may be a possible explanation for the dispersion of experimental results in the literature. The fact that we have obtained the good value of the copper specific heat seems to rule out an uncontrolled systematic error on the T^3 term larger than 0.01 mJ mole $^{-1}$°K^4. All the controls we performed, in conclusion, allow us to a good deal of confidence in the relative variation of the T^3 term with the concentration of Ni in the Pd:Ni alloys.

In the local-enhancement picture,[9] the spin fluctuation spectrum at the impurity cell is

$$\mathrm{Im}\chi_{\mathrm{loc}}(\omega) \simeq \frac{\alpha^2}{\Delta u}\,\frac{\omega/T_{f\,\mathrm{loc}}}{1+(\omega/T_{f\,\mathrm{loc}})^2} \times\left[1-6\left(\frac{\omega}{T_{f(0)}}\right)^2 \ln\frac{2\omega}{T_{f(0)}}\right] \quad (3)$$

for $\omega \ll T_{f(0)}$. We have defined $T_{f\,\mathrm{loc}} = [\Pi\lambda n^2(E_F) \times \Delta u\,\alpha]^{-1}$. Δu is the change of the intra-atomic Coulomb integral at the Ni cell, and

$$\Pi\lambda n^2(E_F) = \lim_{\omega\to 0}\omega^{-1}N^{-1}\textstyle\sum_q \mathrm{Im}[\chi_{\mathrm{Pd}}(q,\omega)];$$

α is the local-enhancement parameter, defined as $\alpha = \{1-\Delta u\,\mathrm{Re}[N^{-1}\sum_q \chi_{\mathrm{Pd}}(q,0)]\}^{-1}$. From resistivity and susceptibility measurements, it is possible to deduce $\alpha \sim 20$ for Pd:Ni alloys.[9] It is important to note that $T_{f(0)}/T_{f\,\mathrm{loc}} \simeq 2\lambda\alpha/(\alpha_0-1) \simeq \alpha \simeq 20$ since, for Pd, $\alpha_0 = 10$ and λ may be estimated to be $\sim\frac{1}{2}\alpha_0$.

Then the extra specific heat per impurity is of the form[10,9]

$$\frac{\Delta C_v}{T} \simeq \Delta\gamma_0\left[1+\frac{6\pi^2}{5}\,\frac{(\alpha_0-1)}{\lambda}\,\alpha_0\left(\frac{T}{T_{f(0)}}\right)^2 \ln\frac{T}{T_{f(0)}} - \frac{4\pi^2}{5}\left(\frac{T}{T_{f\,\mathrm{loc}}}\right)^2\right]$$

We should note that we have not considered the temperature dependence of the local-enhancement factor, which may give an appreciable contribution to the T^2 term in the above expression. Including now the term aT^3 due to phonons, the low-temperature specific heat of the alloy becomes

$$\frac{C_v}{T} \simeq \gamma(0)\left(1+c\frac{\Delta\gamma_0}{\gamma(0)}\right)+a\left[1+c\frac{\Delta\gamma_0}{a}\left(\frac{10^3\ln T/T_{f(0)}}{\lambda T_{f(0)}^2}-\frac{8}{(T_{f\,\mathrm{loc}})^2}\right)\right]T^2. \quad (4)$$

We have omitted in this formula the variation of the T^2 term due to the mass defect of the impurity and to the change in elastic couplings. Both are of the order of[19] $(\Delta C_v)_{\mathrm{ph}} \simeq \frac{1}{2}a\,\delta m/m$ per impurity, where δm is the mass defect and m the atomic Pd mass.

The experimental results have the following characteristics:

(1) The law $C_v/T = \gamma + aT^2 - \Delta a T^2$ [Eq. (4)] seems to be well obeyed for the 11 samples we have studied between 0.4 and 3°K. This is in agreement with the measurements of Ref. 3 of an alloy with 1.95% Ni. One should notice that $T^3\ln(T/T_{f(0)})$ behaves like T^3, within experimental errors, between 0.3 and 3°K as soon as $T_{f(0)} > 20$°K.

(2) The variation of the βT^3 term is linear in concentration up to $c = 2\%$, in contradiction to Eq. (2), and in accord with Eq. (4). Due to the accuracy of the measurements, deviations from linearity, which are observed in the γT term, are not detectable.

(3) Above $c = 5\%$, the coefficient of the T^3 term has regained the pure melted Pd value. The magnitude of the variation of a below $c = 2\%$ is much too large to be explained by phonon theory, since phonons can only account for $(1/a)(da/dc) \gtrsim -1$, while we observe $-25 < (1/a)(da/dc) < -15$. If we ascribe the observed behavior to the electronic many-body effect described above, and

assume the variation to be of the T^3 form, we obtain from (4) $T_{f\,\mathrm{loc}} = 20 \pm 4$°K, whence $T_{f(0)} \approx 400 \pm 80$°K. According to the value of λ, which is rather model dependent, either the T^3 term or the $T^3 \ln T$ term will be dominant between 0.3 and 3°K. Using the model for $\chi_{Pd}(q)$ employed in Ref. 18, we find $\lambda = \frac{1}{2}\alpha_0$. Then, provided $T_{f(0)} \approx 350$°K, the $T^3 \ln T$ term is found to account for roughly a half or a third of the observed effect, whence $T_{f\,\mathrm{loc}} \approx 30$°K. Both terms are probably of comparable magnitude in Pd:Ni alloys in the 1°K region.

We would like to thank Professor J. Friedel for his interest in this work, Dr. D. L. Mills for valuable discussions, Dr. O. Bethoux for the preparation of the alloys, and Air Liquide France for whom one of us (R.F.) works.

[1]D. Shaltiel, J. H. Wernick, H. J. Williams, and M. Peter, Phys. Rev. 135, A1546 (1964).

[2]A. I. Schindler and M. J. Rice, to be published.

[3]A. I. Schindler and C. Mackliet, Phys. Rev. Letters 20, 15 (1968).

[4]G. Chouteau, R. Fourneaux, K. Gobrecht, and R. Tournier, Phys. Rev. Letters 20, 5 (1968).

[5]N. F. Berk and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters 17, 433 (1966).

[6]S. Doniach and S. Engelsberg, Phys. Rev. Letters 17, 750 (1966).

[7]E. Bucher, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and H. J. Williams, Phys. Rev. Letters 18, 1125 (1967).

[8]P. Lederer and A. Blandin, Phil. Mag. 14, 363 (1966).

[9]P. Lederer and D. L. Mills, Phys. Rev. 165, 837 (1968), and Phys. Rev. Letters 19, 1036 (1968).

[10]S. Doniach, S. Engelsberg, and W. F. Brinkman, Phys. Rev. Letters 19, 1040 (1968).

[11]K. H. Gobrecht, J. J. Veyssie, and L. Weil, Ann. Acad. Sci. Fennicae: Ser. A VI, No. 210, 63 (1966).

[12]D. W. Osborne, H. E. Flotow, and F. Schreiner, Rev. Sci. Instr. 38, 159 (1967).

[13]E. Gmelin and K. H. Gobrecht, Z. Angew. Phys. 24, 21 (1967).

[14]B. M. Boerstel, F. J. du Chatenier, and G. J. Van Den Berg, in Proceedings of the Ninth International Conference on Low Temperature Physics, Columbus, Ohio, 1964, edited by J. G. Daunt, D. O. Edwards, F. J. Milford, and M. Yaqub (Plenum Press, New York, 1965), p. 1071.

[15]B. W. Veal and J. A. Rayne, Phys. Rev. 135, A442 (1964).

[16]F. E. Hoare and B. Yates, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 240, 42 (1957).

[17]J. A. Rayne, Phys. Rev. 107, 669 (1957).

[18]C. A. Mackliet and A. I. Schindler, J. Phys. Chem. Solids 24, 1639 (1963).

[19]A. A. Maradudin, E. W. Montroll, and G. H. Weiss, Solid State Phys. Suppl. 3 (1963).

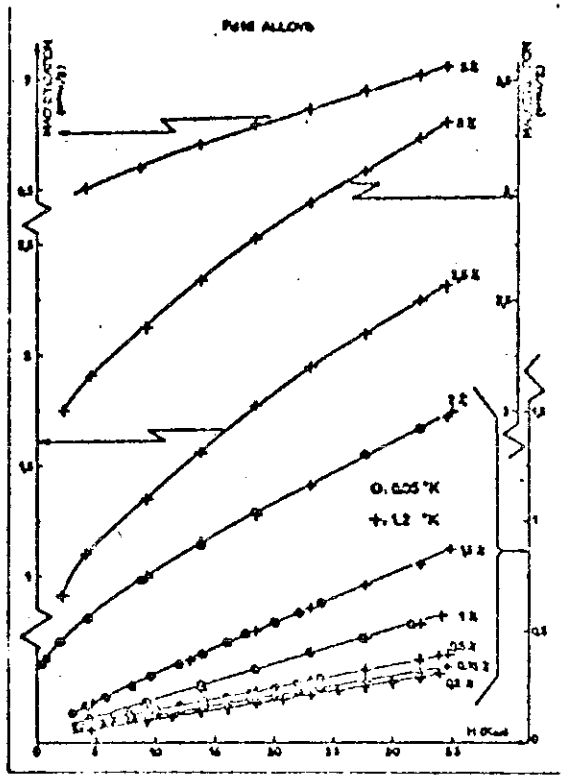
NEW MAGNETIC PROPERTIES OF Pd-Ni ALLOYS AND GIANT MAGNETIC MOMENTS INDUCED BY Fe IMPURITIES - G. Chouteau, B. Manhes and R. Tournier - Centre de Recherches sur les Très Basses Températures - Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal - C.N.R.S. - B.P. 319 - Grenoble - France -

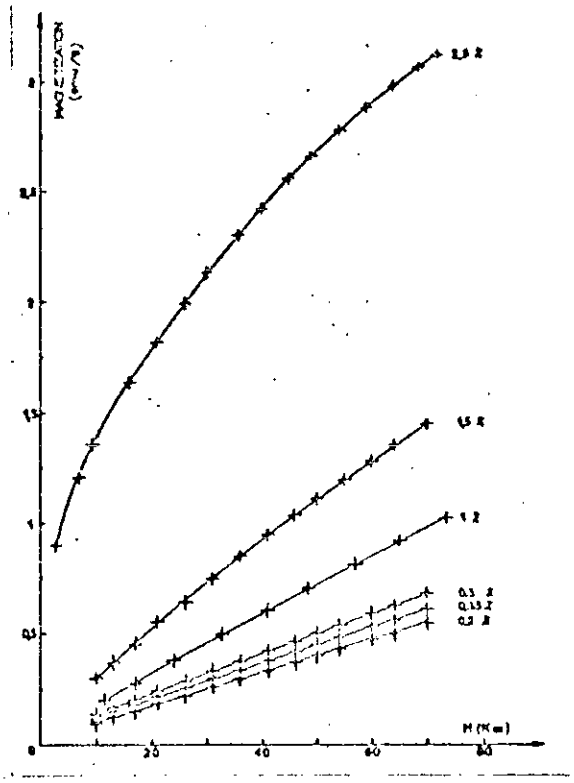
Different studies[1][2][3][4] have been performed recently on the magnetization, the resistivity, the electronic specific heat of nearly ferromagnetic Pd-Ni alloys. We present here some new results on these alloys.

The magnetization of Pd-Ni alloys have been studied up to fields of 80 koe (fig. I). Below 1,5 % Nickel concentration the Pd-Ni alloy is not magnetic ; but a large Pauli susceptibility is observed. In low fields a small part of the magnetization is rapidly saturated, corresponding to iron impurities which have been introduced during the melting. In the large fields the magnetization is not proportional to the external field.

Doniach[5] has considered this phenomenon. In the field an exchange enhanced moment is mainly developped in the Nickel cell because of the local exchange enhancement[3]. This applied field is enhanced by a factor 10 in Palladium and acts as an enhanced field on the Nickel centers. When the Nickel moment is built the correlation effects tend to reduce the effective interaction between particles of opposite spin because of the decreased chance for an electron to encounter

another of opposite spin. An increase in the magnetization will lead to a decrease in the enhancement and then the magnetization is not proportional to the external field.

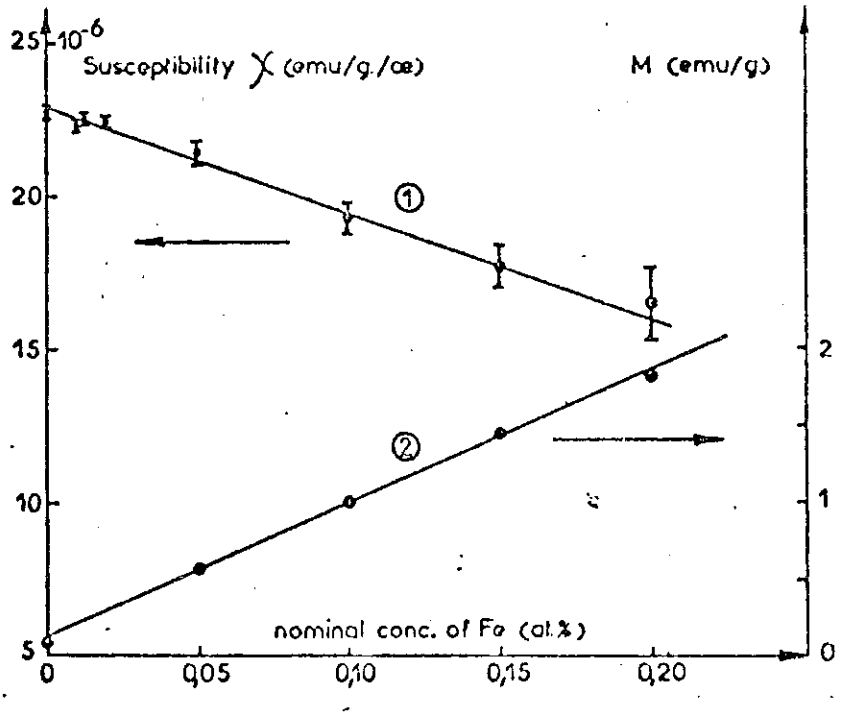




Now we consider the giant magnetic moments induced by iron atoms in the nearly ferromagnetic Pd-Ni 1,5 % alloy. The saturation magnetization of this alloy is proportional to the iron concentration c (fig. II). The giant magnetic moment induced by iron is equal to 17,5 μ_B. The Pd-Fe alloys, in the same range of concentration, also have a saturation proportional to c. Both these types of alloys are ferromagnetic and the induced polarizations are exactly added when c increases.

The Pd-Fe Pauli susceptibility is unchanged for c < 0,4 %. It corresponds to the concentrations where linear effects are observed for the magnetization. For c > 0,4 % the susceptibility decreases. On the other

hand, the Pauli susceptibility of Pd-$Ni_{1,5\ \%}$ Fe_c alloys falls linearly with c(fig. II). We interpret these properties from the point of view of Lederer and Mills[3]. The excess susceptibility of Pd-Ni alloys is localized in the Nickel cells ; when iron atoms are introduced they saturate Nickel atoms which are at a maximum distance R. One magnetic Nickel atom induces an additional moment equal to 2,5 μ_B, the which is deduced from the maximum saturation per Nickel atom in ferromagnetic Pd-Ni alloys[2][6]. Hence, three Nickel atoms per atom of iron (7,5 μ_B) contribute to the giant moment. This corresponds to R = 8 to 9 Å. This value is in very good agreement with the polarization distance in Pd-Fe alloys.



$Pd\text{-}Ni_{1,5}\ Fe_c$

1)Susceptibility

2)Saturation Magnetization

The Pauli susceptibility is proportional to the number of Nickel atoms which are not saturated. The saturated atoms do not contribute to the susceptibility excess and are proportional to c. For c = 0.2 %, 0.6 %

of the Nickel is saturated but 1.5 - 0.6 = 0.9 % is not. The slope of the linearly decreasing susceptibility corresponds exactly to this point of view.

Conclusion : The field dependence of the incremental magnetization per nearly magnetic Nickel atom has been demonstrated. An iron atom introduced in a Pd-$Ni_{1,5\ \%}$ alloy leads to a giant moment of 17,5 μ_B. The Nickel atoms inside the iron polarization sphere are probably magnetic. The Pauli susceptibility excess is localized on the non magnetic Nickel centers. We would like to thank Dr. Doniach for communication of his data prior to publication and P. Lederer for his contribution to the orientation of our work.

Références :

(1) A.I. Schindler, M.J. Rice - Phys. Rev. 164, 759 (1967)
A.I. Schindler, C.A. Mackliet - Phys. Rev. Lett. 20, 15 (1968)

(2) G. Chouteau, R. Fourneaux, K. Gobrecht, R. Tournier Phys. Rev. Lett. 20, 193 (1968)
G. Chouteau, R. Fourneaux, R. Tournier, P. Lederer (to be published)

(3) P. Lederer, D.L. Mills - Phys. Rev. 165, 837 and Phys. Rev. Lett. 20, 1036 (1968)

(4) S. Engelsberg, W.F. Brinkman, S. Doniach - Phys. Rev. Lett. 20, 1040 (1968)

(5) S. Doniach - (to be published)

(6) J. Crangle and W.R. Scott - J. Appl. Phys. 36, 921 (1965)

BIBLIOTHEQUE GRENOBLE - SCIENCES UNIVERSITAIRE