

THESE

présentée par

Rachida OMARI

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SPECIALITE PHYSIQUE**

**Magnétisme des phases quasicristallines
métastables : T-AlMn
et stables : AlCuFe, AlPdMn**

DATE DE SOUTENANCE : 28 Octobre 1994

COMPOSITION DU JURY :

Président : C. Janot

**Examineurs : D. Mayou
F. Hippert
J.J. Préjean**

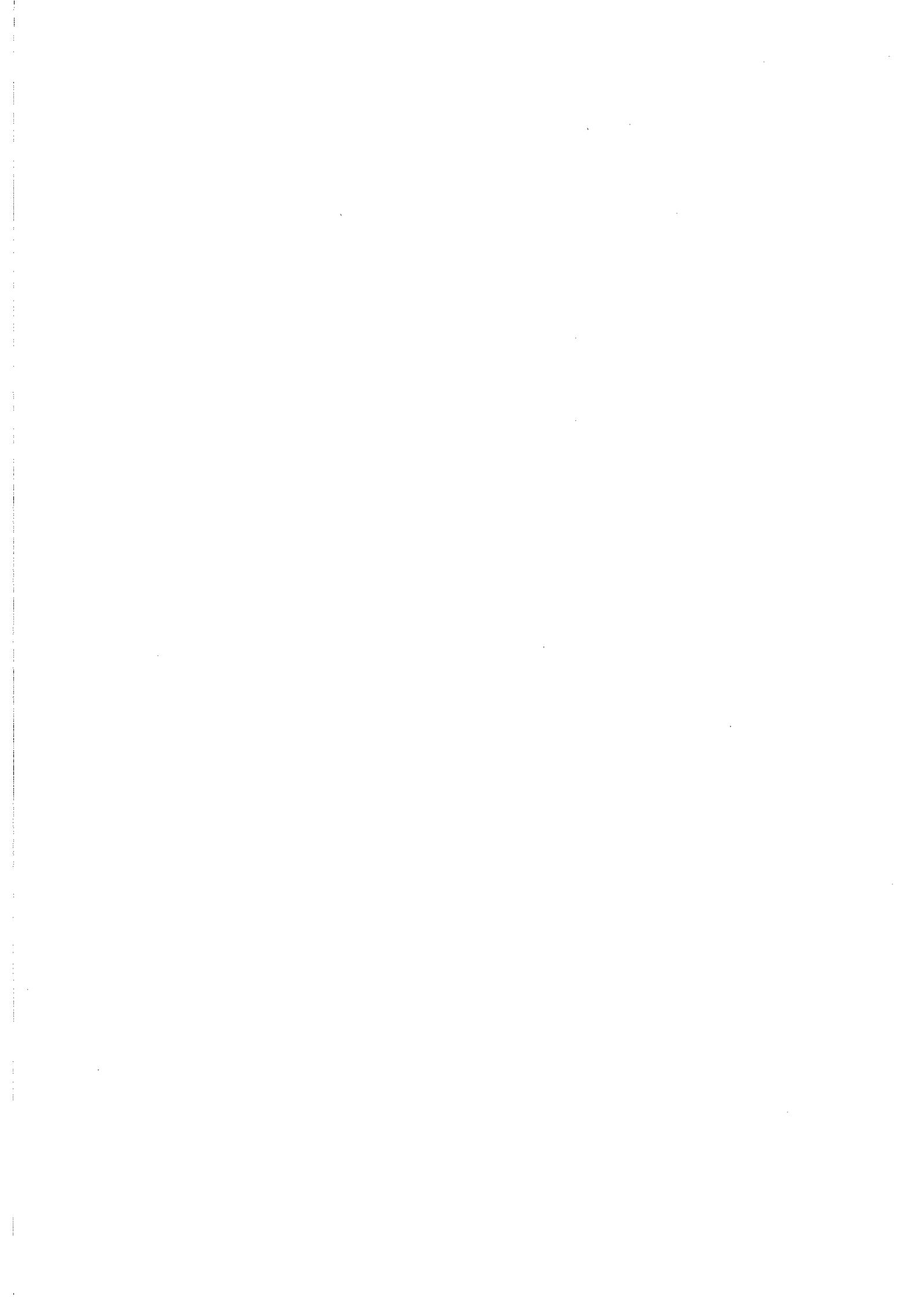


TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION GENERALE : Les Quasicristaux	5
A. Introduction	7
B. Approche de la Structure Quasicristalline	9
B.I. Modèles cristallographiques, pavages aperiodiques	9
B.II. Approche de la structure atomique : approximants	13
B.II.1. <i>Notion d'approximants</i>	13
B.II.2. <i>Méthode de coupe et projection : structures approximantes</i>	13
C. Quasicristaux Stables et Métastables	19
C.I. Procédés d'élaboration	19
C.II. Propriétés physiques	22
D. Objectif de ce Travail	27
Références	29
 CHAPITRE I : Appareil de Mesure de Susceptibilité Alternative Basses Fréquences (22 Hz et 240 Hz) de sensibilité 10⁻⁹ emu	 31
A. Introduction	33
B. Mesure de Susceptibilité Alternative	34
B.I. Principe	34
B.II. Critères de Choix de la Détection	37
C. Circuit de Mesures	38
C.I. Circuit	38
C.II. Eléments du circuit	40
C.III.1. <i>Bobine de détection</i>	40
C.II.2. <i>Mutuelle d'opposition</i>	42
C.II.3. <i>Transformateur dans l'hélium liquide</i>	43
D. Méthode d'Opposition	44
D.I. Circuit d'opposition	44
D.II. Principe	45
E. Calorimétrie	49
E.I. Calorimètre	50
E.I.1. <i>Les cryostats</i>	50
E.I.2. <i>Le contre-cryostat</i>	50
E.I.3. <i>Principe de circulation d'hélium</i>	53
E.II. Canne de mesures.....	55
E.II.1. <i>Canne porte-échantillon</i>	55
E.II.2. <i>Sas et système d'extraction</i>	58
E.III. La température	61
E.III.1. <i>Thermomètres</i>	61
E.III.2. <i>Mesure et régulation</i>	61
F. Traitement des Données	63

CHAPITRE II : Magnétisme et Effet Hall dans la Phase Décagonale T-$AlMn$	65
A. Introduction	67
B. Elaboration de la Phase Décagonale monophasée.....	69
C. Propriétés Magnétiques.....	70
C.I. Chaleur spécifique	70
C.I.1. <i>Analyse du terme hyperfin $C_N T^{-2}$</i>	72
C.I.2. <i>Analyse de la contribution magnétique $C_m(T)$</i>	75
C.II. Susceptibilité alternative	76
C.II.1. <i>Température du maximum</i>	76
C.II.2. <i>Loi de Curie</i>	77
C.II.3. <i>Dépendance en fréquence de la température du maximum T_m</i> ..	78
C.II.4. <i>Nature des interactions entre Mn dans T-$AlMn$</i>	79
C.III. Aimantation bas champ - Transition verre de spin.....	80
D. Effet Hall	
D.I. Résistivité de Hall et aimantation	84
D.II. Analyse des résultats	85
E. Origine de l'Effet Hall Anormal	89
E.I. Introduction	89
E.II. Origine de l'effet Hall anormal	
E.II.1. Diffusion asymétrique	91
E.II.2. Couplage spin-orbite	92
E.II.3. Diffusion asymétrique et caractère orbital du centre diffuseur ...	94
E.II.4. Mécanisme de diffusion "skew scattering" ou "side-jump" ? ...	96
E.III. Effet hall anormal dans T- $AlMn$	
E.III.1. <i>Les phases T-$AlMn$ sont des alliages magnétiques "dilués"</i>	99
E.III.2. <i>Une diffusion spin-orbite par les Mn non magnétiques</i>	99
E.III.3. <i>Une autre évidence d'un couplage spin-orbite dans T-$AlMn$</i> ...	100
E.III.4. <i>Mécanisme de diffusion dans T-$AlMn$: "skew scattering" ou "side-jump"</i>	101
E.IV. Conclusion	103
F. Article " <i>Anomalous Hall Effect Related to the Magnetization in Pure Decagonal Al-Mn Phases</i> "	105
Références	115
CHAPITRE III : Magnétisme des phases stables icosaédriques : $AlCuFe$ et $AlPdMn$	119
A. Introduction : phases quasicristalline stables.....	121
A.I. Elaboration des phases stables	121
A.I.1. <i>Dans le système $AlCuFe$</i>	121
C.I.1. <i>Dans le système $AlPdMn$</i>	123
A.II. Propriétés physiques.....	124
B. Propriétés magnétique de l' $AlCuFe$	127
B.I. Introduction : susceptibilité alternative de trois échantillons.....	127
B.II. Echantillon diamagnétique : $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ lingot.....	130
B.II.1. <i>Comportement général</i>	130
B.II.2. <i>Analyse bas champs : existence de grains fins</i>	133

B.II.3. <i>Analyse de l'aimantation audessus de 0,5 Teslas</i>	137
B.III. Etude du composé $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ lingot.et rubans.....	143
B.III.1. <i>Mesures d'aimantation : analyse comparative</i>	143
B.III.2. <i>Effet du recuit : $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ lingot</i>	146
B.III.3. <i>Analyse de la susceptibilité alternative</i>	147
B.IV. Aimantation des grains.	153
B.V. Conclusion : quel magnétisme dans AlCuFe ?	155
Conclusion générale sur AlCuFe	157
C. AlPdMn mono-quasicristallin.....	159
C.I. Analyse des mesures d'aimantation	159
C.II. Inhomogénéité dans la composition	165
C.III. Conclusion : magnétisme dans le système AlPdMn.....	167
D. Conclusion générale.....	169
Références	171
DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE.....	173
Discussion	175
Conclusion générale	181
ANNEXES	183
Annexes A : Rappels sur les transitions de phases et l'interaction RKKY	185
Transitions de phases.....	185
Interaction RKKY.....	187
Références.....	189
Annexes B : Interactions du type Dzyaloshinsky-Moriya	191
Annexes C : Quelques notions sur la susceptibilité magnétiques des grains fins.....	193

INTRODUCTION GENERALE : LES QUASICRISTAUX

Plan du chapitre

	<i>Pages</i>
A. Introduction	7
B. Approche de la Structure Quasicristalline	9
B.I. Modèles cristallographiques, pavages apériodiques	9
B.II. Approche de la structure atomique : approximants	13
B.II.1. <i>Notion d'approximants</i>	13
B.II.2. <i>Méthode de coupe et projection : structures approximantes</i>	13
C. Quasicristaux Stables et Métastables	19
C.I. Procédés d'élaboration	19
C.II. Propriétés physiques	22
D. Objectif de ce Travail	27
Références	29

A. INTRODUCTION

Le premier alliage AlMn concentré en Mn de composition $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, obtenu par trempe ultra rapide, présente des propriétés assez inhabituelles pour un alliage composé d'éléments métalliques : les clichés de diffraction électronique présentent une figure ponctuelle de symétrie "interdite". En effet le diagramme de diffraction présente cet alliage comme un cristal (taches lumineuses bien localisées et régulièrement disposées), mais en même temps ce diagramme est caractéristique d'une symétrie de type icosaédrique dont la présence dans un cristal est strictement interdite par construction géométrique. La découverte, en 1984, par D. Shechtman et al [1] de cette "curiosité cristallographique" a donné naissance à une nouvelle génération de matériaux :

"LES QUASICRISTAUX"

Entre l'amorphe (ordre local et désordre à longue distance) et cristal (ordre à longue distance), ces nouveaux matériaux ont surpris les cristallographes et les physiciens de la matière condensée. En effet, les symétries particulières (d'ordre 5, d'ordre 10) et l'ordre à longue distance sont les signatures d'une symétrie incompatible avec la symétrie de translation : il est impossible d'empiler, sans frustration, des objets possédant une symétrie d'ordre 5. Par exemple on ne peut pas paver l'espace avec des icosaèdres (polyèdres à vingt faces), ou paver un plan par des polygones à cinq ou dix cotés, sans chevauchement ou sans laisser d'interstices.

Comment concilier un ordre à longue distance (diffraction ponctuelle) et une symétrie (icosaédrique) interdite par translation ?

Une structure ordonnée et non périodique donne une diffraction cohérente

Une diffraction cohérente (réflexions fines et localisées) ne signifie pas que le matériau est périodique mais tout simplement ordonné à longue distance.

Une structure ordonnée mais non périodique peut également présenter une diffraction ponctuelle. C'est le cas par exemple d'une chaîne linéaire, obtenue à partir d'une chaîne périodique de période a et modulée par une onde de déplacement statique de période λa et

d'amplitude ϵa . Chaque atome de la chaîne modulée est légèrement déplacé d'une quantité $\epsilon a \sin(2\pi\lambda na)$ où n est le numéro de l'atome considéré, la structure de cette chaîne est aperiodique si λ est un nombre irrationnel.

Par contre la diffraction d'une structure amorphe (où l'ordre à longue distance disparaît) donne des anneaux diffus caractéristiques d'un désordre à longue distance. Ainsi la périodicité n'est pas une condition nécessaire pour obtenir une diffraction cohérente, mais seule la notion de structure ordonnée est significative [2].

Une structure atomique est dite ordonnée à longue distance si elle peut être engendrée à partir d'une loi mathématique non aléatoire. Ainsi la position et la nature d'un atome dépend non seulement de ses proches voisins mais aussi d'un ensemble infini d'atomes plus ou moins éloignés. Cette mémoire géométrique collective qui se développe au sein du matériau est appelée fonction d'autocorrélation. Cette fonction représente le degré de recouvrement d'un système sur lui-même, lorsque on lui fait subir une translation quelconque : généralement la structure est ordonnée si la fonction d'autocorrélation ne tend pas vers zéro avec la distance. Comme un cristal est généré par une maille élémentaire, toute translation égale à la maille le superpose exactement à lui-même : le système est périodique et la fonction d'autocorrélation ne décroît pas à l'infini. Pour un amorphe, le nombre de configurations localement superposables décroît avec la distance : la fonction d'autocorrélation tend vers zéro à grande distance. Cette fonction est donc un outil mathématique important en physique du solide, elle permet de définir le degré d'ordre ou de désordre d'un système (ordre à longue distance ou tout simplement ordre local) puisque le diagramme de diffraction d'un matériau est tout simplement la transformée de Fourier de cette fonction. Donc le quasicristal (où le diagramme de diffraction est cohérent) est ordonné mais pas forcément périodique : *mais quelle est la nature de cet ordre ?*

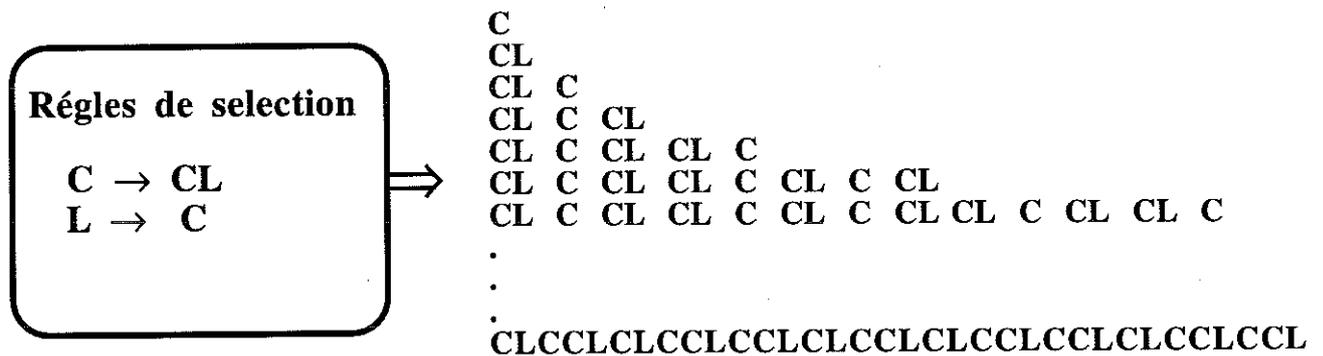
Ce sont les pavages aperiodiques du plan, introduits par les mathématiciens quelques années auparavant qui apportèrent quelques éléments de réponse. Conçus par Penrose en 1970, en vue de construire des pavages non périodiques avec un nombre limité de motifs élémentaires, les pavages aperiodiques s'avèrent fructueux pour l'étude des quasicristaux. Ils modélisent le mieux la structure aperiodique de ces matériaux en introduisant la notion d'ordre orientationnel icosaédrique à longue distance et un "ordre" de translation quasipériodique. D'ailleurs le mot "quasicristal" dérive de la notion de quasipériodicité, il doit son appellation dès 1984 à Dov Levine et Paul J. Steinhard [3] alors qu'ils faisaient des simulations de structures amorphes à empilements icosaédriques pour généraliser les pavages aperiodiques à trois dimensions.

B. APPROCHE DE LA STRUCTURE QUASICRISTALLINE

B - I MODELES CRISTALLOGRAPHIQUES PAVAGES APERIODIQUES

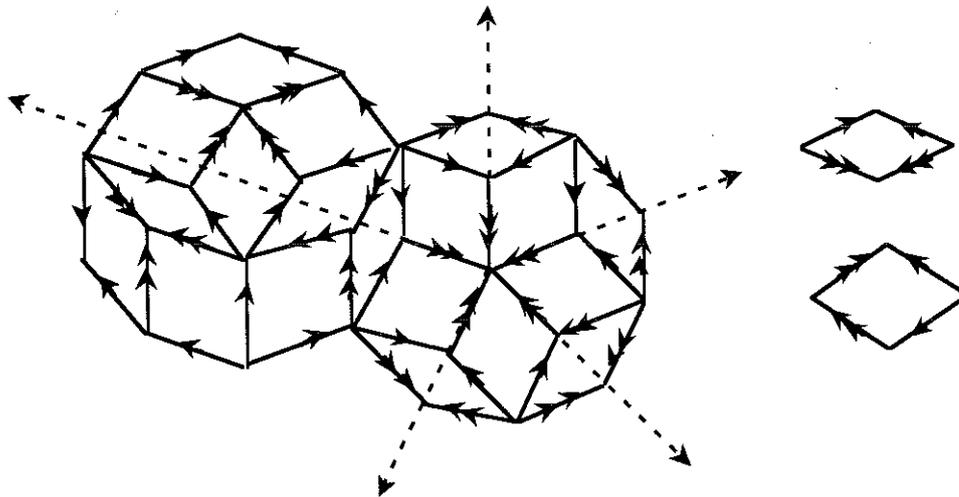
L'une des propriétés spectaculaires de ces pavages est que toute partie finie se trouve répétée une infinité de fois en d'autres endroits mais aucune translation ne permet de les superposer comme dans le quasicristal. Ils possèdent également des propriétés d'autosimilarité par inflation ou déflation : par exemple une décoration des losanges par inflation (losanges τ fois plus grands que les losanges de départ) ou déflation (losanges τ fois plus petits que les losanges de départ) transforme un pavage de Penrose en un autre pavage de Penrose

L'exemple à une dimension d'un pavage quasipériodique est la chaîne de Fibonacci, elle est obtenue par une suite infinie de segments de longueurs différentes L (long) et C (court) telles que le rapport L/C soit égal au nombre d'or τ ($L/C = \tau = 1.618\dots$). La structure aperiodique correspondante peut être construite à partir de la séquence suivante : un segment court C est remplacé par un segment C et un segment L ($C \rightarrow CL$) alors qu'un segment long est remplacé par un segment court ($L \rightarrow C$). Ce pavage n'est pas aléatoire puisqu'il lui correspond un algorithme mathématique.



Algorithme mathématique associé à la chaîne quasipériodique

Cette chaîne quasipériodique peut être également obtenue par la superposition de deux chaînes de périodes incommensurables L et C.



Les règles d'assemblage "matching rules" sont imposées par les flèches. Les 5 axes (en pointillé) représentent les seules directions possibles pour les arêtes. Les dix orientations permises pour les losanges donnent un décagone : les deux décagones ont la même orientation

En utilisant deux types de rhomboèdres (parallélépipèdes dont les six faces sont formées de losanges identiques) élémentaires : l'un gros et l'autre plat [4], Duneau et Katz ont réussi à paver l'espace à trois dimensions de façon non périodique. Dans un pavage parfait on retrouve le nombre d'or τ (rapport entre le nombre de rhomboèdres gros et le nombre de rhomboèdres plats), les pavages ne se réduisent pas à la répétition d'une "brique" élémentaire. Ce pavage n'est pas forcément celui réalisé dans l'alliage : en plaçant un atome aux sommets de chaque rhomboèdre par exemple, on obtient une figure de diffraction semblable à celle du quasicristal, cependant certains atomes placés aux sommets des rhomboèdres plats seraient trop proches pour que l'édifice entier soit stable [4].

Les pavages quasipériodiques ont donc permis d'élucider le paradoxe de départ dans la mesure où les calculs reproduisent un diagramme de diffraction ponctuel avec une symétrie interdite par translation. La structure réelle des quasicristaux ne peut pas être obtenue directement à partir de ces pavages en attribuant un atome à chaque noeud du réseau comme pour un cristal mais elle nécessite l'utilisation d'amas atomique. Un modèle représentant la position des atomes dans un quasicristal peut être obtenu en décorant les différentes "briques" du pavage par des atomes ou des amas atomiques. La décoration des différentes tuiles par des amas atomiques s'avère difficile à cause des paramètres multiples qui entrent en jeu. En effet l'arrangement des deux rhomboèdres

n'étant pas strictement périodique, chaque maille se situe dans un environnement spécifique et la position des atomes dans chaque maille dépend de cet environnement. Comment déterminer d'une façon plus simple les configurations atomiques dans une structure quasipériodique (incompatible avec un réseau de Bravais)? Pour un réseau périodique, on sait régler le problème (réseau de Bravais, surface de Fermi, zones de Brillouin) alors que pour les quasicristaux ces notions ne sont pas bien définies.

Il existe *des cristaux où l'icosaèdre est présent au niveau des mailles élémentaires*, c'est le cas par exemple des structures métalliques de Frank-Kasper où le nombre d'atomes dans chaque cellule (de symétrie icosaédrique) peut atteindre plusieurs centaines. La phase de Frank-Kasper $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ par exemple est décrite comme un cristal dont la maille élémentaire est un fragment légèrement déformé du pavage de Penrose, la répétition périodique de ce fragment déformé dans l'espace détruit toute symétrie icosaédrique intrinsèque et la symétrie globale est cubique [5]. On peut donc envisager des structures périodiques (de grandes mailles) présentant une symétrie icosaédrique locale (à l'échelle de la maille cristalline) pour approcher la structure quasicristalline : ces phases sont appelées approximants cristallins. Dès 1985 Guyot et Audier [6] ont remarqué que la phase cristalline α -AlMnSi (analysée en 1966) présente une certaine ressemblance avec la phase icosaédrique i -AlMnSi. Cette phase contient des amas atomiques formés par des icosaèdres de Mackay (54 atomes formant un petit icosaèdre d'Al entouré par un icosaèdre de Mn deux fois plus grand et d'une couche externe d'Al formant un icosidodécaèdre) organisés dans un réseau cubique, ces amas peuvent être également présents dans la phase quasicristalline. L'utilisation des approximants (cristaux à grande maille) permettra peut être de connaître finement la structure atomique des quasicristaux puisqu'ils présentent des environnements locaux identiques. Elle est également intéressante sur le plan expérimental, pour distinguer entre les propriétés spécifiques aux quasicristaux (ordre à longue distance) et l'ordre local icosaédrique (presque identique dans le quasicristal et l'approximant). Mais cette approche par des approximants permettra-t-elle de relier la structure atomique à la structure électronique du quasicristal ?

B - II APPROCHE DE LA STRUCTURE ATOMIQUE: APPROXIMANTS

B - II - 1) Notion d'approximants

D'un certain point de vue, la quasipériodicité définie à partir de la notion de périodicité rappelle la définition d'un nombre irrationnel à partir d'une suite de nombres rationnels. Si on veut améliorer l'approximation du nombre irrationnel, on peut toujours se donner une séquence de fractions dont la valeur s'approche de plus en plus du nombre en question : l'exemple typique est celui de la valeur de π (3.14159.....) qui est approximée par la fraction $22/7$ (3.14285.....). On citera également le nombre irrationnel $\tau = 2 \cos(\pi/5)$, caractéristique de la symétrie d'ordre 5, qui peut être approché par les fractions (1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, 21/13,...), cet algorithme mathématique [2,7] est construit en faisant le rapport entre un nombre et son prédécesseur dans la suite de Fibonacci (1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21,...). Approximer ce nombre par des nombres rationnels entraînerait des structures périodiques.

L'algorithme mathématique associé au nombre d'or τ , proposé par Duneau et Katz, permet de construire à chaque étape de la séquence des structures cristallines qu'on appelle structures approximantes du quasicristal. Plus l'approximant est d'ordre élevé, plus la maille élémentaire de la structure approximante est grande et plus la structure calculée est proche d'un véritable quasicristal. Le quasicristal parfait est donc un cristal dont la maille est infinie : c'est à cette limite seulement que la figure de diffraction présente une symétrie icosaédrique exacte. Les premiers modèles font intervenir des mailles de plus de 1000 atomes, dans le système AlCuFe, la maille de l'approximant rhomboédrique de composition $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{11}$ contient 600 atomes [8]. Mais il faut près de 6000 atomes pour expliquer les quasicristaux parfaits [9], à cette échelle la différence avec la structure quasicristalline est très faible et seule la décoration de la maille élémentaire est importante. Pour avoir un diagramme de diffraction presque identique entre le quasicristal et l'approximant, il faut aller au moins jusqu'à l'approximant 5/3 [10].

B - II - 2) Méthode de coupe et projection : structures approximantes

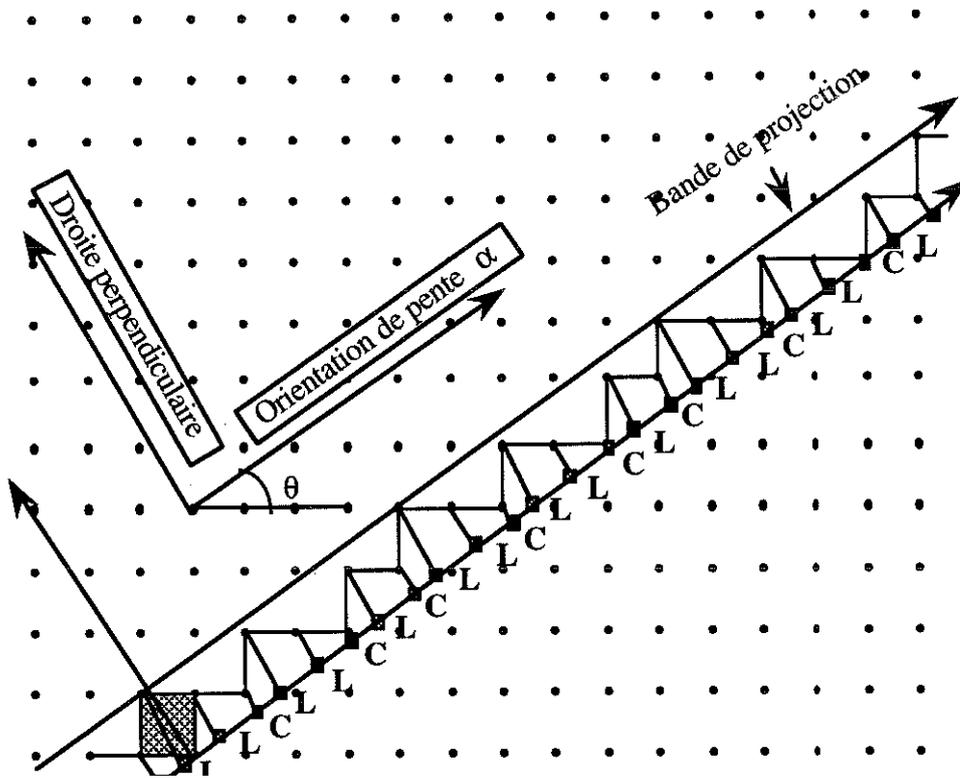
L'incommensurabilité intrinsèque des structures quasipériodiques complique la description de la structure dans l'espace physique et dans l'espace réciproque de la distribution des intensités diffractées (diagramme de diffraction). Pour un cristal les

calculs des propriétés électroniques sont simplifiés à partir des concepts des zones de Brillouin mais cette notion n'est pas appropriée pour une structure aperiodique. Par contre l'utilisation de la notion d'hyperespaces (espaces de dimension supérieure à trois) où la structure est simplifiée a permis de résoudre certaines structures complexes, c'est le cas de certaines structures amorphes métalliques, où les amas icosaédriques constituent un élément important ou encore pour décrire les phases incommensurables (où se juxtaposent des périodes dont le rapport est un nombre irrationnel) [2]. De la même façon la structure quasiperiodique peut être associée à une image périodique dans un espace de dimension supérieure. Ainsi Duneau et Katz [11] ont élaboré un modèle pour construire des pavages aperiodiques de l'espace, il se base sur la méthode de coupe et projection selon une orientation donnée d'un réseau périodique. Les figures de pavage quasiperiodiques sont obtenues à partir d'une tranche découpée dans un empilement strictement périodique : elle est tronquée suivant une orientation de pente irrationnelle avec les directions du réseau initial puis projetée suivant la perpendiculaire à cette orientation [2,5]. Diverses méthodes basées sur ce modèle ont été élaborées par la suite, elles ont permis d'obtenir les *pavages de Penrose de symétrie quelconque*. Si l'orientation choisie est de *pente rationnelle*, le pavage est périodique et la structure obtenue est une structure cristalline approximante appelée *approximant rationnel*. L'approximant cristallin présente des environnements locaux identiques à ceux du quasicristal (sur plusieurs dizaines d'Angström) si la valeur de la pente est très proche du nombre irrationnel qui caractérise le quasicristal (approximant de grand ordre).

L'image périodique associée à la chaîne de Fibonacci (quasicristal unidimensionnel) est un réseau carré de dimension 2 (voir figure ci-dessous), par contre pour paver le plan ou l'espace à trois dimensions, il faut se placer dans un espace cubique simple à *5D* ou *6D* (hypercubes) [4]. Pour paver le plan on utilise un réseau cubique *5D* (en assemblant les gros losanges du pavage de Penrose, l'étoile obtenue à 5 branches suggère l'utilisation d'un réseau cubique de dimension 5), la projection du cube pentadimensionnel dans le sous espace orthogonal donne un icosaèdre rhombique (polyèdre dont les vingt faces sont des losanges). Le pavage à trois dimensions utilise un réseau cubique de dimension 6, la projection du cube hexadimensionnel donne un triacontaèdre rhombique (polyèdre dont les trente faces sont des losanges), ce triacontaèdre est lui même un empilement particulier de rhomboèdres. Elser et Henley ont montré que la phase cubique α -AlMnSi peut être obtenue à partir de l'approximant rationnel 1/1 avec la même décoration atomique dans l'espace cubique 6D utilisée pour définir la phase icosaédrique [12]. En effet la phase cristalline cubique α -AlMnSi (de composition Al_{72.5}Mn_{17.4}Si_{10.1}), présente dans le diagramme de l'alliage, a une structure voisine de l'approximant rationnel d'ordre (1/1) de la phase i-Al₇₂Mn₂₂Si₆.

Exemple du réseau carré

La méthode consiste à choisir une orientation de pente α ($\alpha = \text{tg}(\theta)$) par rapport aux directions du réseau carré, la droite obtenue qu'on appelle droite parallèle passe par un point du réseau carré [4]. En translatant cette droite d'un carré unité (voir figure) on décrit une bande, les points contenus dans cette bande sont ensuite projetés perpendiculairement sur la droite parallèle. L'ensemble des points projetés constitue une suite de deux segments de longueurs différentes (L et C).



La bande obtenue isole une ligne brisée qui relie les points du réseau contenus à l'intérieur de la bande de projection. La projection de la ligne brisée sur la droite de pente donne le pavage quasi périodique recherché. L'exemple de la figure correspond à l'approximant rationnel ($\alpha = 3/5$), la maille élémentaire CLLCLLCL contient 3 segments courts et 5 segments longs

La valeur de la pente α déterminera le caractère périodique ou quasipériodique de la structure :

- Si α est irrationnel, on obtient une suite quasipériodique de segments L et C : la structure de la chaîne de Fibonacci est obtenue pour $\alpha = 1/\tau$. A cause de l'irrationalité de la pente chaque point de la droite correspond à un point et un seul du réseau carré, ainsi la correspondance entre $1D$ et $2D$ est univoque.
- Si α peut se mettre sous la forme n/m avec n et m premiers entre eux, la structure est périodique et on obtient un approximant rationnel (sa maille élémentaire contient n segments C et m segments L). On approche la structure quasipériodique de la chaîne de Fibonacci au fur et à mesure que la valeur de n/m approche la valeur de τ (n et m grands)

La méthode de coupe et projection permet de relier la structure quasipériodique à une image périodique. La connaissance de l'image périodique c'est à dire du réseau, des sites occupés dans la maille et des amas atomiques occupant chaque site, permet de générer une distribution d'atomes de façon quasipériodique sans faire intervenir une décoration du réseau quasipériodique puisque la décoration est réalisée dans un espace périodique de dimension supérieure. Cette décoration n'est pas unique [9], la difficulté réside dans le choix des amas atomiques pour obtenir la meilleure densité de points dans l'espace réel. Le calcul de la densité de la structure permettra le passage de la structure quasipériodique à l'image périodique associée d'une façon univoque en utilisant les propriétés des transformées de Fourier. La densité d'une structure périodique peut s'écrire comme une série de Fourier dont les coefficients déterminent les facteurs de structure (ces coefficients sont donnés par la transformée de Fourier de la densité), une expérience de diffraction permet de connaître les carrés de leurs modules.

A la différence d'un cristal classique, la densité, dans ce cas, utilise des surfaces atomiques au lieu d'atomes. En utilisant les mesures de diffraction (neutrons, X) et les variations de contraste, M. de Boissieu a pu déterminer à la fois le module et la différence de phase des facteurs de structure partiels d'Al et de Mn et déduire ainsi une structure périodique dans l'espace à 6 dimensions (6D) de la phase $i\text{-AlMnSi}$. A partir du formalisme de coupe et de projection, la structure périodique associée à la phase $i\text{-AlMnSi}$ est déterminée en utilisant une sphère de Mn entourée d'une coquille d'Al pour décorer l'origine et une sphère d'Al pour décorer le centre du cube 6D. La méthode de variations de contraste permet de séparer les volumes atomiques de chaque constituant du reste.

Dans les années 1985-86, des modèles basés sur l'utilisation des deux rhomboèdres (gros et plat) proposaient des structures icosaédriques qui se distinguent par des décorations atomiques différentes. On citera le modèle de structure proposé en 1986 par Ishihara et Shingui [13] où les atomes sont placés aux sommets aigus, aux sommets aigus et aux centres des arêtes ou aux sommets aigus et aux centres des faces des rhomboèdres :

- a) Mn aux sommets aigus
- b) Mn aux sommets aigus et Al au centre des arêtes
- c) Mn aux sommets aigus et Al au centre des faces.

Henley et Elser avaient établi *deux types de structures icosaédriques* pour des décorations différentes des rhomboèdres : celle qui correspond à AlZnMg [14] et celle du type AlMnSi [12]. Ces deux structures sont définies à partir d'une relation empirique qui relie le paramètre du quasi-réseau a et la distance interatomique moyenne d du réseau cristallin correspondant : la première correspond à un rapport $a/d = 1.65$ (AlMnSi) alors que ce rapport est égal à 2 pour la seconde (AlZnMg). Les mesures (rayons X, Mössbauer) effectuées sur le système Ti(Ni,Fe)Si [15] suggèrent que les atomes de nickel et de fer sont placés au sommets aigus du rhomboèdre et ceux de Ti et Si sur les arêtes, ceci correspondant à un rapport $a/d = 1.82$ qui serait plus proche de 2 et donc du type AlZnMg.

Plusieurs modèles ont été proposés par la suite, on citera le modèle DO proposé par Duneau et Oguey en 1989 [16] pour expliquer la structure de la phase i -AlMnSi, et le modèle DO modifié (appelé DOM) [9] pour décrire la phase AlPdMn. Le modèle DO génère un icosaèdre de Mackay composé d'un petit icosaèdre d'Al entouré d'un icosaèdre de Mn et d'un icosidodécaèdre d'Al, alors que l'icosaèdre de Mackay généré par le modèle DOM est incomplet (il ne contient pas le petit icosaèdre d'Al). Ces modèles consistent à définir des volumes 3 D pour la décoration du réseau cubique 6D, en accord avec les données expérimentales (diffractions X, neutrons), les environnements locaux et les densités mesurées. Ils utilisent des gros volumes placés sur les sites du réseau et les petits volumes placés au centre de la maille cubique. Dans l'espace direct une modélisation par des volumes sphériques permet de comparer les résultats expérimentaux aux calculs. En prenant la phase α -AlMnSi comme étant l'approximant 1/1 de la phase i -AlMnSi, le modèle sphérique donne des valeurs raisonnables [10] pour la densité, les distances atomiques et la structure atomique locale (66.6% d'atomes se trouvent dans les icosaèdres de Mackay contre 78.3% pour la phase α). Le modèle DOM a été proposé par M. Boudard dans sa thèse pour déduire la structure atomique de AlPdMn, la distribution des volumes atomiques montre que deux types d'amas (pseudo-icosaèdres de Mackay

avec des décorations chimiques différentes) existent dans la structure 3 D : un icosaèdre de Mn + Pd entouré d'un icosidodécaèdre d'Al et un icosaèdre de Mn + Al entouré d'un icosidodécaèdre d'Al + Pd. Ce modèle représente 80 % de la structure de AlPdMn, une comparaison quantitative nécessite l'élaboration d'approximants de grand ordre et une meilleure résolution pour une détermination précise des volumes atomiques [17].

C. QUASICRISTAUX METASTABLES ET QUASICRISTAUX STABLES

C - I. ELABORATION

Après la découverte du premier alliage quasicristallin dans le système AlMn, de nombreuses recherches effectuées par la suite ont donné lieu à d'autres composés quasicristallins dont la plupart sont obtenus en substituant le Mn par un métal de transition (Mn, Cr, Fe, Mo, Ni, ...). Beaucoup d'entre eux sont tridimensionnels, ils présentent la symétrie de l'icosaèdre et donnent des phases icosaédriques (notées $i -$). D'autres systèmes sont bidimensionnels, ils se présentent sous la forme de plans quasicristallins périodiquement espacés le long d'un axe (en l'occurrence l'axe d'ordre 10) : ce sont les phases décagonales (notées $T -$). Pour un même système on peut obtenir des phases décagonales et des phases icosaédriques, c'est le cas par exemple de l'alliage AlMn(Si) (voir chapitre I de ce mémoire). Ces premiers alliages ne pouvaient être obtenus que par des techniques d'amorphisation (hypertrempe, pulvérisation), ils présentent alors de nombreux défauts structuraux. Ces défauts, résultant de la trempe, ne peuvent pas être éliminés par un traitement thermique puisque ces alliages sont thermodynamiquement instables (un traitement par recuit à haute température transforme les phases quasicristallines en phases cristallines). Seul un recuit modéré, souvent nécessaire pour obtenir un composé monophasé, est possible.

Au moment où nous avons commencé ce travail de thèse, on ne disposait pas encore d'échantillons quasicristallins stables. La majorité des travaux publiés traitaient des problèmes de structures et les résultats concernant les propriétés physiques étaient peu nombreux. Les premières mesures de transport étaient effectuées sur des phases métastables, le comportement de la résistivité semblait similaire à celui des alliages métalliques avec des résistivités résiduelles de l'ordre de quelques centaines de $\mu\Omega\text{cm}$ que l'on attribuait aux défauts présents dans ces matériaux. Quand aux mesures magnétiques effectuées sur le système AlMn(Si), elles indiquaient un magnétisme faible impliquant quelques pourcents des atomes de Mn [18]. Ce système présente un ordre magnétique à basse température du type verre de spin, alors que le système $\text{Al}_{100-x}\text{Fe}_x$ ($10 < x < 20$) ne semble pas magnétique [19]. L'absence de magnétisme du Fer et de l'essentiel du Manganèse magnétique est certainement lié à la symétrie quinaire : est-elle due à la symétrie locale ou à l'ordre à longue distance ?

Pour pouvoir corréler les propriétés physiques à la structure complexe de ces matériaux, il faut disposer d'échantillons de qualité, donc trouver un procédé de fabrication de quasicristaux stables. Ceci est possible dans la mesure où les amas icosaédriques sont thermodynamiquement plus stables que d'autres configurations. On rencontre de telles géométries dans les liquides et les amorphes métalliques hypereffusés, elles existent également dans certaines phases cristallines telles que les phases de Frank - Kasper qui possèdent des amas de symétrie icosaédrique de grande taille, l'exemple typique est l'alliage $(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ [14]. Ce sont ces phases qui permirent de découvrir en 1986, les premières phases quasicristallines "stables" dans le composé AlLiCu [20]. Contrairement aux phases métastables, ces phases sont présentes dans le diagramme d'équilibre de l'alliage dans un certain domaine de température et de concentration, il était donc possible d'élaborer des échantillons par des méthodes conventionnelles. Mais la phase icosaédrique obtenue dans le système AlCuLi, par solidification lente, présente encore des défauts de structure. Ce n'est qu'avec la découverte en 1987 [21] d'une nouvelle phase stable dans le système AlCuMT (MT = Fe, Ru, Os) qu'ont pu être obtenus les premiers quasicristaux de qualité autour de la composition $Al_{63}Cu_{25}MT_{12}$. Ces phases étant thermodynamiquement stables, il est possible d'effectuer des traitements thermiques à hautes températures.

La phase icosaédrique obtenue dans le système AlCuFe nécessite un traitement par recuit pour obtenir une phase pure, elle n'existe que dans un domaine restreint en composition. Des échantillons poly-quasicristallins monophasés de taille millimétrique ont pu être obtenus, par exemple de composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ et $Al_{63}Cu_{24.5}Fe_{12.5}$ dans les références [8] et [22]. Par contre les nouvelles [23] phases icosaédriques obtenues, en 1990, sur le système AlPdMT (MT = Mn, Re) sont de grande qualité structurale même juste après hypereffusion, et elles présentent un bon ordre chimique. La phase icosaédrique existe dans un domaine plus large en composition (de 7.5 % à 10% en concentration nominale en Mn pour des rubans) [24]. Un monograin de taille centimétrique a pu être obtenu par croissance du type Bridgman [25] pour la composition nominale $Al_{70}Pd_{20.5}Mn_{9.5}$ mais un gradient en composition de PdMn (le long de l'axe de croissance) a été observé [9]. Pour le système AlLiCu, on a pu obtenir des échantillons de taille millimétrique mais la formation de la phase icosaédrique est à fusion non congruente (solide et liquide en coexistence n'ont pas la même composition), ceci constitue un obstacle pour la formation de gros monograins. Un tirage par méthode de Bridgman (en combinant une vitesse de solidification lente à un fort gradient thermique) a donné des quasicristaux monophasés de taille centimétrique, mais, à cause de leur teneur en Lithium, les échantillons sont recouverts en permanence d'une épaisse couche d'oxyde [26].

Actuellement, les quasicristaux peuvent être classés selon leur stabilité thermodynamique [8], on distingue :

a) Les alliages métastables où l'on classe les premiers alliages du type AlMn (phases icosaédriques i-AlMnSi et décagonales T-AlMn) qui recristallisent à haute température et plus généralement dans les alliages binaires AlMT (MT = Mn Cr, Fe, Mo, Ni,...). On y rencontre également les phases icosaédriques et décagonales découvertes dans le système AlCuMT (MT = V, Cr, Mn), elles se transforment en phases périodiques à haute température.

b) Les alliages stables mais imparfaits, on y trouve la phase icosaédrique de l'alliage AlCuLi. Cette phase, présente dans le diagramme d'équilibre de l'alliage, est donc une phase stable mais elle présente des défauts structuraux qui ne peuvent pas être éliminés par recuit : c'est donc une phase imparfaite.

c) Les alliages stables et parfaits, qui peuvent être obtenus par des techniques de croissance cristalline traditionnelles. Dans cette catégorie on classe les alliages du type AlCuMT (MT = Fe, Ru, Os) et les systèmes AlPdMn et AlPdRe. Les premiers nécessitent un traitement par recuit pour être monophasés. Les seconds sont de grande qualité structurale même juste après l'hypertrempe (dans le cas d'obtention par trempe rapide). Leurs caractéristiques sont similaires mais les systèmes AlPdMn et AlPdRe ne présentent pas de désordre du type phasons (déplacement d'atomes ou de surfaces atomiques) typique des quasicristaux.



C - II. PROPRIETES PHYSIQUES

Avec la découverte des quasicristaux stables, des échantillons de qualité ont pu être élaborés. On disposait donc d'un atout pour mieux approcher les propriétés intrinsèques de la structure quasipériodique. Les premiers résultats physiques sont assez surprenants :

→ Les valeurs mesurées des résistivités sont énormes, elles sont supérieures à celles mesurées dans les amorphes métalliques ou la plupart des autres quasicristaux métastables (de $50 \mu\Omega\text{cm}$ à quelques centaines de $\mu\Omega\text{cm}$). Les valeurs obtenues à 4 K pour les quasicristaux stables sont de l'ordre de $800 \mu\Omega\text{cm}$ pour AlLiCu , de $10000 \mu\Omega\text{cm}$ pour $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7.5}$ [24] et $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ [27] et même jusqu'à $30000 \mu\Omega\text{cm}$ pour $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ [28]. A titre de comparaison, les résistivités des semi-conducteurs fortement dopés se situent dans l'intervalle $10000 \mu\Omega\text{cm}$ à $100000 \mu\Omega\text{cm}$. D'autre part la résistivité de ces quasicristaux augmente quand on élimine les défauts contrairement à l'évolution généralement observée dans les alliages cristallins. Par ailleurs, la diffusivité thermique (représentative de la vitesse de propagation de la température dans les matériaux) est également faible dans ces alliages [29] comparée à l'aluminium métal qui est un bon conducteur thermique. Elle est du même ordre de grandeur que celle des céramiques qui sont connus comme étant des isolants thermiques.

La dépendance en température de la diffusivité thermique et de la conductivité électrique est différente dans les quasicristaux comparés aux intermétalliques conventionnels. Leur comportement en température rappelle celui des semi-conducteurs fortement dopés, ce qui est étonnant pour un alliage composé d'éléments métalliques.

→ Les mesures de l'effet Hall et de la chaleur spécifique indiquent un faible nombre de porteurs et une faible densité d'état au niveau de Fermi. La réduction de la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi est également confirmée par des mesures [30] de RMN par une analyse détaillée du temps de relaxation spin-réseau (T_1) dans le système AlCuFe . Mais la réduction du DOS n'est pas suffisante pour justifier à elle seule la très faible valeur de K (coefficient de déplacement de la raie de résonance de l'aluminium de l'ordre de 10^{-5} dans le quasicristal et égal à $1.64 \cdot 10^{-3}$ dans Al métal) et la très grande valeur de la constante de Korringa ($T T_1 = 75 \text{ sK}$ dans le QC et 1.8 sK dans Al métal). Les auteurs [30] suggèrent qu'une hybridation s-p beaucoup plus forte dans le quasicristal que dans Al métal pourrait expliquer leurs résultats.

Actuellement, la proximité d'une transition métal isolant semble établie dans les quasicristaux stables. En effet tous les systèmes parfaits (AlCuFe, AlPdRu, AlPdMn et approximants) ont une conductivité σ diminuant avec la température en obéissant à la corrélation entre conductivités à 4.2K et 300K : $\sigma_{4.2K} = A (\sigma_{300K} - \sigma_0)$ ou $\sigma_0 = (130 \Omega\text{cm})^{-1}$ [8] [31], ce qui est significatif d'une droite de transition métal-isolant. Le système AlPdRu (le plus résistif) se trouve très proche du point de transition. Des mesures récentes de la conductivité à basse température effectuées sur le système AlPdRe [32] montrent que la valeur de la conductivité à 0.3 K est en-dessous de $(40 \Omega\text{cm})^{-1}$ pour la composition $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{22}\text{Re}_{7.5}$, une valeur similaire est obtenue dans $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7.5}$ recuit, elle est du même ordre de grandeur que dans les semi-conducteurs fortement dopés. Mott prévoyait une valeur de la densité électronique critique au delà de laquelle le système subirait une transition métal-isolant, c'est-à-dire une valeur minimale de la conductivité de l'ordre de $\sigma_{\text{min}} = (150 \Omega\text{cm})^{-1}$, ceci semble indiquer que *le quasicristal parfait pourrait être semi-conducteur ou isolant.*

Pour corréler ces propriétés inhabituelles à la structure de ces matériaux, des calculs de la densité d'états ont été effectués sur les phases approximantes. Les premiers calculs de la densité d'états électronique ont été effectués pour la phase α -AlMnSi [33], des calculs similaires [34] faits sur l'approximant R-AlLiCu et l'approximant décagonal ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) ont suivi. Ils ont montré que l'icosaèdre de Mackay et l'icosaèdre de Mackay tronqué, présents dans l'approximant (1/1) et vraisemblablement présents dans l'approximant rationnel (de grand ordre) et dans la phase icosaédrique, sont stables et peuvent constituer des unités pour les modèles de structure. Une meilleure approche consisterait donc à chercher l'origine de la stabilité. On pense aux alliages de type Hume-Rothery (découvert en 1930) qui présentent des particularités similaires avec les quasicristaux :

- *une structure stable*
- *une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi*

Leur généralisation aux quasicristaux a été proposée par J. Friedel et F. Denoyer après la découverte de l'alliage AlLiCu. Ces alliages cristallins sont stabilisés par la minimisation de l'énergie de la bande électronique, ils cristallisent dans une structure où la zone de Brillouin est la plus proche de la surface de Fermi. La stabilité de la structure des phases de Hume-Rothery provient de l'interaction de contact de la surface de Fermi aux limites de la zone de Brillouin, ceci augmente l'énergie de cohésion et stabilise la structure. Un pseudo-gap se développe et abaisse l'énergie interne du système, les états liants sont remplis d'où une diminution de densité d'états au niveau de Fermi. Ce mécanisme peut être applicable aux quasicristaux puisque l'existence d'un pseudo-gap est confirmée dans

AlCuFe [35] et plus récemment dans AlPdMn [36], des expériences et des études théoriques [37] indiquent l'existence de "quasi-zones" de Brillouin. Ce même mécanisme de stabilité des alliages de Hume-Rothery pourrait expliquer qualitativement le faible nombre de porteurs dans le quasicristal.

Ces propriétés étonnantes, qui incluent une tendance à la transition métal-isolant, résultent certainement de l'ouverture d'un pseudo-gap au niveau de Fermi. Ainsi la similitude des quasicristaux avec les alliages de Hume-Rothery permet d'expliquer la réduction de la densité d'états. Par ailleurs approximants et quasicristaux semblent présenter les mêmes singularités : des mesures effectuées sur des phases rhomboédriques approximantes montrent que celles-ci présentent des résistivités similaires. Le pseudo-gap est observé [35] aussi bien dans la phase icosaédrique parfaite $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, que dans la phase cristallisée $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ et dans les approximants rhomboédriques $\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$ (sauf que le pseudo-gap est un peu plus large pour le quasicristal). Ces particularités ne semblent pas être spécifiques à la structure quasipériodique (c'est à dire à l'ordre à longue distance) mais serait plutôt liées à l'ordre à moyenne distance. La disparition de ces propriétés dans les phases amorphes est une évidence de la présence des effets de structure de bande [38].

Si les propriétés de transport font l'unanimité (grande valeur de résistivité, faible nombre de porteurs, réduction de la densité d'états au niveau de Fermi) pour les quasicristaux stables, les résultats des mesures magnétiques sont assez diversifiés. Pour la composition $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, le système AlCuFe est trouvé totalement diamagnétique au dessus de 1.5 K par certains auteurs [39]. Ces mêmes auteurs observent une multiplicité de sites pour le fer (analyse du spectre de Mössbauer à 4.2 K), qu'ils attribuent au désordre intrinsèque. Pour la même composition S. Matsuo et al [40] ont observé un comportement diamagnétique prédominant à basses températures en coexistence avec un paramagnétisme de Pauli (χ varie en T^2 au delà de 650 K), alors qu'un comportement verre de spin (la susceptibilité alternative présente un maximum vers 1.6 K) est suggéré par J. L. Wagner et al [41]. Pour une autre composition, le composé $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12.5}$ a été trouvé diamagnétique avec une composante ferromagnétique aléatoire [30] que les auteurs ont associée à des phases parasites ou de Fer dissous puisqu'elle apparaît aussi bien dans le brut de trempe que dans le quasicristal parfait. D'une façon générale, dans les alliages contenant du Fer, qu'ils soient métastables (AlFe) ou stables (AlCuFe), le comportement prédominant reste le diamagnétisme. C'est ce qu'on déduit les auteurs de la référence [19] de leurs mesures d'effet Hall effectuées sur des phases amorphes et quasicristallines AlFe préparées par mixage ionique ($\text{Al}_{100-x}\text{Fe}_x$, $16 < x < 20\%$). Ces

phases présentent un effet Hall normal pour $x = 16$ at. % Fe, par contre un effet Hall anormal est observé pour $x = 20$ at.% Fe qui pourrait être la preuve d'un magnétisme d'un faible pourcentage des Fer dans les alliages de plus haute concentration en Fer.

Dans une certaine gamme de concentration de Mn (de 16% à 22% de Mn), le système AlMn(Si) quasicristallin est faiblement magnétique, ce magnétisme augmente considérablement avec la concentration en Mn. Le comportement magnétique (pic de susceptibilité observé à basse température), aussi bien dans les phases amorphe et icosaédrique [42] et également dans la phase décagonale T-Al₇₈Mn₂₂ [43], suggère un ordre magnétique à basse température (du type verre de spins). La phase icosaédrique AlMnSi [18] présente une transition verre de spins impliquant une faible quantité d'entités magnétiques portant un moment de $7 \mu_B$. Par contre, les phases cristallines O-Al₆Mn (orthorhombique), α -Al₇₃Mn₁₇Si₁₀ (cubique) et β -Al₇₃Mn₂₁Si₆ (hexagonal) ne sont pas magnétiques [42]. Les auteurs de la référence [42] ont été les premiers à montrer de façon non ambiguë, par une analyse des spectre de RMN, l'existence d'une famille de sites non magnétiques, similaire à celle existant dans les phases cristallines. On peut donc penser que, dans les quasicristaux, il existerait des sites magnétiques dû à un environnement local qui ne se rencontre pas dans les cristaux. Par ailleurs [44], le Mn présent comme impureté très diluée dans Al (cristallin) est un système de fluctuations de spins à $T < 1000K$.

Les mesures magnétiques effectuées sur le système Ti₂Ni (phase d'équilibre fcc) et ses dérivés sont particulièrement intéressantes à cause de la préférence du Ni pour les sites de haute symétrie. L'addition de Si favorise la formation de la phase icosaédrique. La phase icosaédrique Ti₅₆Ni₂₈Si₁₆ où Ni occupe un site de symétrie presque icosaédrique [45] est faiblement magnétique, le moment magnétique que porte Ni est $\mu = 0.05 \mu_B$ en supposant que tous les Ni portent un moment (supposé le même pour tous les atomes du nickel). La spectroscopie Mössbauer effectuée sur le composé icosaédrique Ti₅₆Ni₂₃Fe₅Si₁₆ montre que le Fer occupe un site de haute symétrie (presque icosaédrique) quand il est substitué au Ni (splitting quadrupolaire quasi nul) [46], alors qu'un gradient de champ électrique appréciable est observé quand le fer est substitué au Mn dans le système Al(Mn,Fe)Si [47] et où le fer occupe un site non magnétique. L'analyse de la RMN et du spectre de Mössbauer montrent que le Mn occupe un site de symétrie plus basse que la symétrie icosaédrique dans le système AlMnSi. On peut remarquer que l'occupation ou non d'un site de symétrie icosaédrique n'est pas suffisante pour favoriser ou non la formation d'un moment magnétique, mais que l'environnement cristallin du site est certainement plus important.

D. OBJECTIF DE CE TRAVAIL

- *Comment se fait-il que pour une concentration de 12% d'atomes Fe dans AlCuFe et au moins 16% dans AlFe, ces systèmes présentent un comportement diamagnétique ?*
- *Comment se fait-il que, dans des alliages AlMn(Si) contenant de 20% à 22% d'atomes de Mn, seulement quelques pourcents de ces atomes portent un moment magnétique ?*
- *Comment se fait-il que la phase cristalline α -AlMnSi supposée phase approximante de la phase i -AlMnSi n'ait pas le même comportement magnétique ?*

Autant de questions qui se posent quand à la corrélation des symétries particulières présentes dans ces matériaux et leur comportement électronique et magnétique. Ce sont toutes ces questions qui ont motivé le travail de ce mémoire. Il nous a paru judicieux de faire une analyse comparative des propriétés magnétiques des quasicristaux stables et des quasicristaux métastables pour essayer d'élucider l'origine du magnétisme (symétrie icosaédrique ou phases parasites). D'autre part, il nous a semblé intéressant d'analyser des échantillons stables d'un même alliage pour des compositions différentes mais élaborées par la même équipe pour une comparaison qualitative et si possible quantitative et établir ensuite un lien avec leurs propriétés électroniques. Nous présenterons ce mémoire comme suit.

Dans la première partie nous présentons l'appareil de mesure de susceptibilité alternative que nous avons conçu. Les échantillons que nous voulons mesurer présentent un signal faible (échantillon en petite quantité et faiblement magnétique) d'où la nécessité d'un appareil expérimental approprié.

Dans la seconde partie nous détaillons les résultats des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation sur des échantillons de phases décagonales T - Al₈₀Mn₂₀ et T - Al₇₈Mn₂₂. Ces mesures en complément de celles effectuées sur la phase icosaédrique nous permettent de conclure quant à la nature du magnétisme dans le quasicristal métastable AlMn(Si). Une corrélation avec les mesures de résistivité de Hall effectuées au LEPES par A.Gozlan et C.Berger et les mesures d'aimantation montrent un effet Hall anormal prédominant qui ne peut s'expliquer que par un fort couplage spin-orbite des électrons de conduction.

Dans le troisième chapitre qui a constitué la majeure partie de ce travail, nous présentons les résultats des mesures effectuées sur deux composés quasicristallins stables AlCuFe et AlPdMn. Nous montrons pour deux compositions différentes $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ que le comportement général de ce composé est diamagnétique avec deux contributions additionnelles positives (très faibles). La première provient du paramagnétisme de quelques atomes de fer isolés (environ 10^{-4} atomes de la concentration nominale en fer), la seconde correspond à la contribution de quelques paquets d'atomes de fer (grains fins ferromagnétiques). Dans AlPdMn, nous montrons que seuls quelques pourcents d'atomes de Mn portent un moment magnétique.

La dernière partie constitue un bilan des propriétés magnétiques (que nous avons mesurées ou qu'on trouve dans la littérature) du système métastable AlMn(Si) et des deux phases icosaédriques stables (AlCuFe et AlPdMn) pour essayer d'établir les propriétés intrinsèques des quasicristaux. Nous proposons ensuite un type de classement des quasicristaux (autre que le critère de stabilité), qui sera basé sur les propriétés physiques (résistivité et magnétisme entre autres).

REFERENCES

- [1]. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) p 1951.
- [2]. D. Gratias, "Les quasicristaux", Revue "La Recherche" (Juin 1986) p 788.
- [3]. D. Levine, P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) p 2477.
- [4]. Voir "Paver l'espace : un jeu Mathématique pour les physiciens",
Revue "La Recherche" (Juin 1985)
- [5]. D. Nelson, "Les quasicristaux", Revue "Pour La Science" (Octobre 1986) p 83.
- [6]. P. Guyot, M. Audier, Phil. Mag, B53, (1986), L43.
- [7]. R. Mosseri, "Contes de cristaux et de quasicristaux", Revue Science et Vie p 26.
- [8]. T. Klein, Thèse de l'Université J. Fourier (1992, Grenoble).
- [9]. M. Boudard, Thèse de l'Université J. Fourier (1993, Grenoble)
- [10]. A. I. Goldman et K. F. Kelton : Quasicristals and crystalline approximants, Reviews
of Modern Physics Vol 65, (1993) p 213.
- [11]. M. Duneau, A. Katz, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) p 2688.
- [12]. V. Elser, C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. 55, (1985), p 2883
- [13]. K. N. Ishihara, P. H. Shingu, J of Phys. Soc. Jap, vol 55, (1986) p 1795
- [14]. C.L Henley V.Elser, Phil. Mag. B53, (1986) L59
- [15]. R. A. Dunlap, R. C. O'Handley, M. E. McHenry, R. Chatterjee, Phys. Rev. B 37,
(1988) p 8484
- [16]. M. Duneau, C. Oguey, J. Phys F, Vol 50, (1989) p 135.
- [17]. M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, Europhys. Lett., 22 (1993) p 181.
- [18]. C. Berger, J.J Préjean, Phys. Rev. Lett 64 (1990) p 1769
- [19]. J.C. Plenet, A. Perez, J. Rivory, M. Frigerio, O. Laborde, Physics Lett.A
162.(1992) 193
J.C. Plenet, A. Perez, J. Rivory, O. Laborde, Phys.Rev. B 47 (1993) 3021-3025
- [20]. P. Saintfort, B. Dubost, J. Physique (colloq 47, 1986), C3-321.
- [21]. A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Japan. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1505.
- [22]. Y. Calvayrac, A. Quivy, A. Bessière, S. Lefèbvre, M. Cornier-Quiquandon, D.
Gratias, J. Physique, 51 (1990) p 47.
- [23]. A. P. Tsai, I. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto. Mat. Transact. JIM, 31 (1990)
p 98.
- [24]. P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, A. Sulpice,
Europhys. Lett. 18 (3), (1992) p. 227.
- [25]. M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie A. Carabelli, M. Boudard, M.
Bessière, S. Lefèbvre, C. Janot, M. Audier, Phil. Mag. Lett. 65 (1992) p 147.
- [26]. C. Degrand, K Wang, J. Godard, A. Corbin, Y. Calvayrac, P. Garoche, colloque
quasicristaux Meudon - Bellevue (Avril 1992) p 50.

- [27]. T. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev Lett. 66 (1991) p 2907
- [28]. B. D. Biggs, S. J. Poon, N. R. Munirathman, Phys. Rev. Lett. 65, (1990) p 2700
- [29]. A. Perrot, J. M. Dubois, Réunion Annuelle du GDR des Quasicristaux, ILL Grenoble (Juin 1993) p 63.
- [30]. L. Kandel, Thèse de l'Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1992).
F. Hippert, L. Kandel, Y. Calvayrac, B. Dubost, Phys. Rev. Lett. 69 (1992), p. 2086.
- [31]. C. Berger, J. de Physique Colloque, to be published
- [32]. C. Berger, T. Grenet, P. Lindqvist, P. Lanco, J. C. Grieco, G. Fourcaudot, F. Cyrot-Lackman, Solid. State. Comm, 87 (11) (1993) p 979.
- [33]. T. Fujikara, Phys Rev. B40, (1989) p 942.
- [34]. A. I. Goldman, Rev. Mod. Phys. 65 (1), (1993) p 213.
- [35]. E. Belin, Z. Dankhazi, A. Sadoc, J.M. Dubois, Y. Calvayrac, Europhys. Lett. 26 (1994) p 677
- [36]. E. Belin, Z. Dankhazi, J. non crystalline solids, 153-154 (1993) p 298
- [37]. S.J. Poon., Adv. Phys. 41, (1992) p 303.
A.I. Goldman, C. Stassis, M. de Boissieu, R. Currat, C. Janot, R. Bellissent, H. Moudden, F. W. Gayle, Phys. Rev. B45 (1992) p 10280.
C. Benoit, G. Poussigue and A. Azougarh., J. Phys. Condens. Matter 2, (1990), p 2519.
- [38]. B. D. Biggs, F. S. Pierce, S. J. Poon, Europhys. Lett 19 (1992) p 415.
- [39]. Z. M. Stadnik, G. Stroink, H. Ma, G. Williams, Phys. Rev. B 39 (14) (1989) p 9797.
- [40]. S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano, Y. Fukano, J. Phys. F, 18 (1988) L175.
- [41]. J. L Wagner, K. M. Wong, S. J. Poon, Phys. Rev. B39 (12) (1989) p 8091
- [42]. W. W. Warren, H. S. Chen, G. P. Espinosa, Phys. Rev. B34, (1986) p 4902
- [43]. F. L. Machado, W. G. Clarck, D. P. Yang, W. A. Hines, L. Azevedo, B.C. Gessen, M. X. Quan, Solid. State. Comm, vol 61 (1987) p 691
- [44]. J. Deutz, P. H. Dederichs, R. Zeller, J. Phys. F, (11) (1981) p 1787
- [45]. R. Chatterjee, R. C. O'Handley, Phys. Rev. B 39 (12), (1989), p 8128
- [46]. R. A. Dunlap, M. E. McHenry, R. C. O'Handley, V. Srivinas, D. Bahadur, Phys. Rev. B39, (1989) p 1942
- [47]. L. J. Schwartzendruber, D. Shechtman, L. Bendersky, J.W. Cahn, Phys. Rev. B32 (1985), p1383

CHAPITRE I

APPAREIL DE MESURE DE SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

BASSES FREQUENCES (22 Hz et 240 Hz) DE SENSIBILITE 10^{-9} EMU

Plan du chapitre

A. Introduction	33
B. Mesure de Susceptibilité Alternative	34
B.I. Principe	34
B.II. Critères de Choix de la Détection	37
C. Circuit de Mesures	38
C.I. Circuit	38
C.II. Eléments du circuit	40
C.II.1. <i>Bobine de détection</i>	40
C.II.2. <i>Mutuelle d'opposition</i>	42
C.II.3. <i>Transformateur dans l'hélium liquide</i>	43
D. Méthode d'Opposition	44
D.I. Circuit d'opposition	44
D.II. Principe	45
E. Calorimétrie	49
E.I. Calorimètre	50
E.I.1. <i>Les cryostats</i>	50
E.I.2. <i>Le contre-cryostat</i>	50
E.I.3. <i>Principe de circulation d'hélium</i>	53
E.II. Canne de mesures.....	55
E.II.1. <i>Canne porte-échantillon</i>	55
E.II.2. <i>Sas et système d'extraction</i>	58
E.III. La température	61
E.III.1. <i>Thermomètres</i>	61
E.III.2. <i>Mesure et régulation</i>	61
F. Traitement des Données	63

A. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous détaillons les éléments essentiels qui ont contribué à la performance de notre appareil de mesure de susceptibilité alternative (22 Hz, 240 Hz). Nous avons conçu cet appareil pour pouvoir détecter des signaux très petits. En effet les échantillons que nous mesurons sont faiblement magnétiques :

- Soit de très petits échantillons avec une faible proportion d'atomes réellement magnétiques.
- Soit des échantillons plus gros mais présentant un comportement pratiquement diamagnétique .

Dans un premier temps nous nous intéresserons au circuit de mesure et à la partie électronique correspondante. L'apport essentiel étant l'utilisation, dans l'hélium liquide, d'une mutuelle d'opposition pour compenser le flux magnétique induit aux bornes de la bobine de détection et d'un transformateur pour une préamplification à froid du signal.

La seconde partie sera consacrée à la réalisation du calorimètre et de la canne de mesure en insistant sur le choix des matériaux qui les composent et surtout sur la nature du porte-échantillon. Par la suite nous montrerons que la circulation de gaz d'hélium régulé en température, le long de la canne de mesure, assure une bonne thermalisation de l'échantillon et permet de réguler la température dans une large gamme .

Comme résultat nous avons atteint **une sensibilité de 10^{-9} emu** pour les deux fréquences 22 Hz et 240 Hz avec une stabilité relative de la température de l'ordre de 10^{-4} dans la gamme de température 2 K - 150 K.

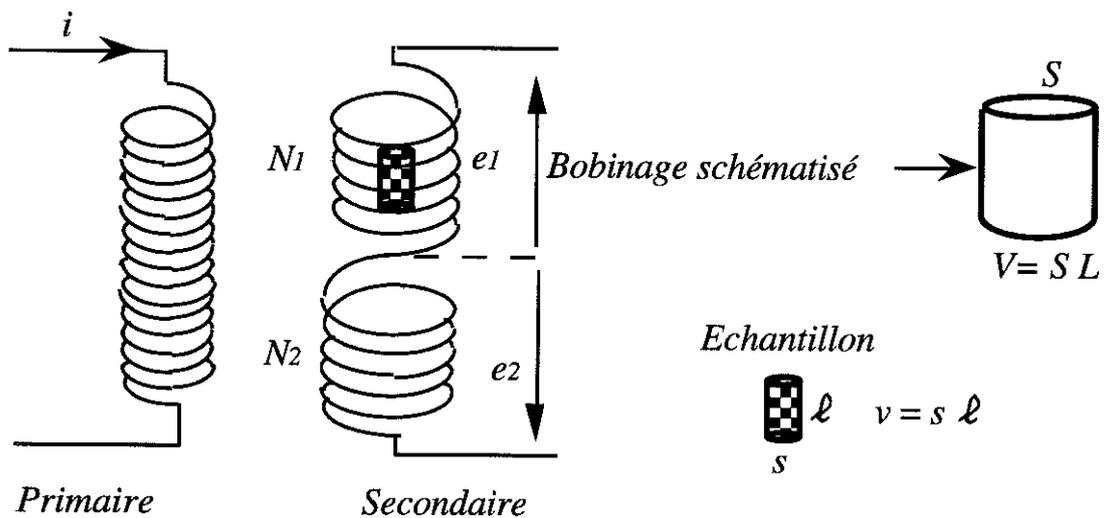
B . MESURE DE SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

B - I. PRINCIPE

On mesure l'inductance mutuelle entre deux enroulements constitués de la manière suivante :

Le Primaire : on produit un champ alternatif H à la fréquence ω en faisant circuler un courant alternatif $i = i_0 \sin(\omega t)$ dans un solénoïde : $H = N_P i = N_P i_0 \sin(\omega t)$, où N_P est le nombre de spires par mètre du primaire.

Le Secondaire : c'est la détection. Elle est constituée de 2 bobines (1 et 2) identiques, de section S , de longueur L , concentriques au primaire et dont les spires sont enroulées en sens inverse (le nombre de spires par mètre est respectivement égal à N_1 et N_2). Sur le schéma, on a représenté le primaire et le secondaire de manière non concentrique pour des raisons de clarté. Dans notre montage, le primaire est à l'intérieur du secondaire.



En l'absence d'échantillon :

Chacune des spires sera traversée par un flux variable $\Phi = B S$ avec $B = \mu_0 H$. Au total on a $(N_1 L)$ spires pour la bobine 1 et $(N_2 L)$ spires pour la bobine 2, donc la f.e.m induite qui va apparaître aux bornes de chaque bobine (e_1 et e_2 respectivement) sera donnée par :

$$e_1 = N_1 L (-d\Phi_1/dt) = -\mu_0 N_1 N_P (SL) i_o \omega \sin(\omega t + \pi/2) = -V A_1 i_o \omega \sin(\omega t + \pi/2)$$
$$e_2 = N_2 L (-d\Phi_2/dt) = -\mu_0 N_2 N_P (SL) i_o \omega \sin(\omega t + \pi/2) = -V A_2 i_o \omega \sin(\omega t + \pi/2)$$

Ici A_1 et A_2 sont des constantes du bobinage : $A_1 = \mu_0 N_1 N_P$ et $A_2 = \mu_0 N_2 N_P$, $V = L S$ est le volume de chaque bobine du secondaire. Les bobines 1 et 2 étant bobinées en sens inverse, la f.e.m résultante ($\Delta e = e_1 - e_2$) est nulle pour deux bobinages identiques :

$$\Delta e = e_1 - e_2 = 0 \text{ pour } N_1 = N_2$$

Plaçons un échantillon :

On place un échantillon de longueur l , de section s , de volume $v = l s$ et de susceptibilité χ par unité de volume (c'est à dire d'aimantation $M = \chi H$ par unité de volume) au centre de la bobine 1. Une spire située au niveau de l'échantillon sera traversée par un flux dû à l'induction $\mu_0 H$ dans la section libre ($S-s$) et à l'induction $B_M = \mu_0 (H+M)$ dans la surface s . Au total, on aura un flux égal à :

$$\phi_M = \mu_0 H (S-s) + \mu_0 (H+M) s = \Phi_1 + \mu_0 s M \alpha$$

puisqu'on retrouve le flux $\Phi_1 = \mu_0 H S$ calculé sans échantillon.

On a introduit ici un coefficient supplémentaire α qui dépend du rapport des surfaces de l'échantillon et de la spire. Ce coefficient, inférieur à 1, prend en compte le fait que les lignes de flux créées par l'échantillon en se refermant produisent un flux négatif dans la bobine de mesure. Pour s suffisamment inférieur à S , ce coefficient α varie environ en

$$\sqrt{\frac{s}{S}}$$

Pour donner un ordre de grandeur de la tension induite par la présence de l'échantillon, on peut supposer que seules les spires au niveau de l'échantillon, c'est à dire un nombre $N_M = N_I l$ seront traversées par le flux ϕ_M , les autres étant traversées par le flux sans échantillon Φ_I . Donc, on obtient un flux total pour la bobine 1:

$$(N_I - N_M) \Phi_I + N_M \phi_M = N_I \Phi_I + N_I (sl) \mu_o M \alpha$$

Dans la bobine 2 on a toujours le flux total $N_2 \Phi_2 = - N_I \Phi_I$. La tension résultante, $\Delta e = e_1 - e_2$, ne sera donc due qu'à l'échantillon : $\Delta e_1 = N_I (\chi v) \mu_o \frac{dH}{dt} \alpha$, où v est le volume de l'échantillon et (χv) la susceptibilité totale de l'échantillon

Finalement, puisque H est proportionnel au courant i du primaire, on obtient :

$$\Delta e_1 = (\chi v) \alpha i_o A_1 \omega \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \text{ d'où :}$$

$$\frac{\Delta e_1}{e_1} = \chi \frac{v}{V} \alpha$$

Calculons maintenant la tension Δe_1 correspondant à une susceptibilité totale de 10^{-9} emu c'est à dire la tension induite par un échantillon de 1 cm^3 (par exemple) ayant une susceptibilité volumique (i.e. sans dimension) de 10^{-9} emu. La susceptibilité volumique correspondante en SI est donc de $4\pi 10^{-9}$, et par suite la susceptibilité de notre échantillon de 1 cm^3 sera 10^{-6} fois cette dernière valeur, soit $\chi v = 4\pi 10^{-15}$ SI.

Pour $N_I = 10^5$ (soit par exemple un secondaire de 2000 spires sur $L = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de long) et $N_P = 10^4$ spires par mètre, on trouve pour $i_o = 100 \text{ mA}$ (avec lequel on produit un champ de 10 Oe), pour une fréquence de 22 Hz et pour un rapport α de l'ordre de $\frac{1}{5}$ (ce qui est le cas dans notre montage) :

$$\chi v = 10^{-9} \text{ uem} \Rightarrow \Delta e_1 \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ volt}$$

B - II. CRITERES DE CHOIX DE LA DETECTION

Δe_I ne dépend que de N_I , N_P et de la susceptibilité de l'échantillon. La valeur précédemment calculée ne dépend pas du volume V du secondaire. La limitation est celle du bruit de l'électronique de détection.

Par contre, e_I dépend de V . Sachant que $\frac{\Delta e_I}{e_I} = \alpha \frac{v}{V} \chi$, il serait donc important, pour une susceptibilité volumique donnée, d'adapter le volume $V (= L S)$ de la bobine au volume v de l'échantillon pour avoir le plus grand rapport $\frac{\Delta e_I}{e_I}$ possible, ceci pour ne pas être gêné par des défauts de compensation des 2 bobines du secondaire ou des instabilités de celles-ci (vibrations, etc.) qui interviennent directement sur e_I et $(e_I - e_2)$.

Si l'on veut une bobine unique pour mesurer des échantillons variés, on doit prendre une taille adaptée en tenant compte de plusieurs impératifs :

- i)* D'abord, il faut la place pour un porte-échantillon et la réalisation pratique impose de choisir le mandrin de la bobine d'une certaine épaisseur (1 mm). Pour un diamètre d'échantillon de 4 mm au maximum et un porte échantillon de 1 mm d'épaisseur, le diamètre du bobinage sera au moins de 8 mm. α est alors de l'ordre de 0,6.
- ii)* Ensuite, il faut concevoir des bobinages pour avoir une homogénéité de détection sur une longueur suffisante, la longueur du secondaire ne sera pas inférieure à 1 cm. On obtient donc un volume minimum de bobinage $V = 0,6 \text{ cm}^3$.

Nous avons choisi des bobines de $L = 2 \text{ cm}$ de long et de 2 cm de diamètre soit d'un volume V de 6 cm^3 . Alors α est de l'ordre de 0,2. Nous perdons donc un rapport 10 sur le volume et un rapport 3 sur α par rapport au calcul précédent. Nous avons effectué ce choix pour garder la bobine dans l'hélium du bain tout en ayant la place de loger à l'intérieur un contre-cryostat pour porter la température de l'échantillon de **2 K à 150 K**. En effet les avantages sont les suivants :

- i)* La géométrie de la bobine (et donc sa sensibilité) reste fixe puisqu'à température constante. Elle n'est donc pas soumise aux contractions thermiques lors du balayage en température de l'échantillon.
- ii)* Le fait de garder la bobine à **4,2 K** évite le bruit thermique de tension. De plus, nous avons réalisé un circuit entièrement supraconducteur, i.e. de résistance nulle, permettant d'accorder le circuit après un transformateur à **4K de rapport 50**. Ceci permet à la fois amplification et filtrage à basse température

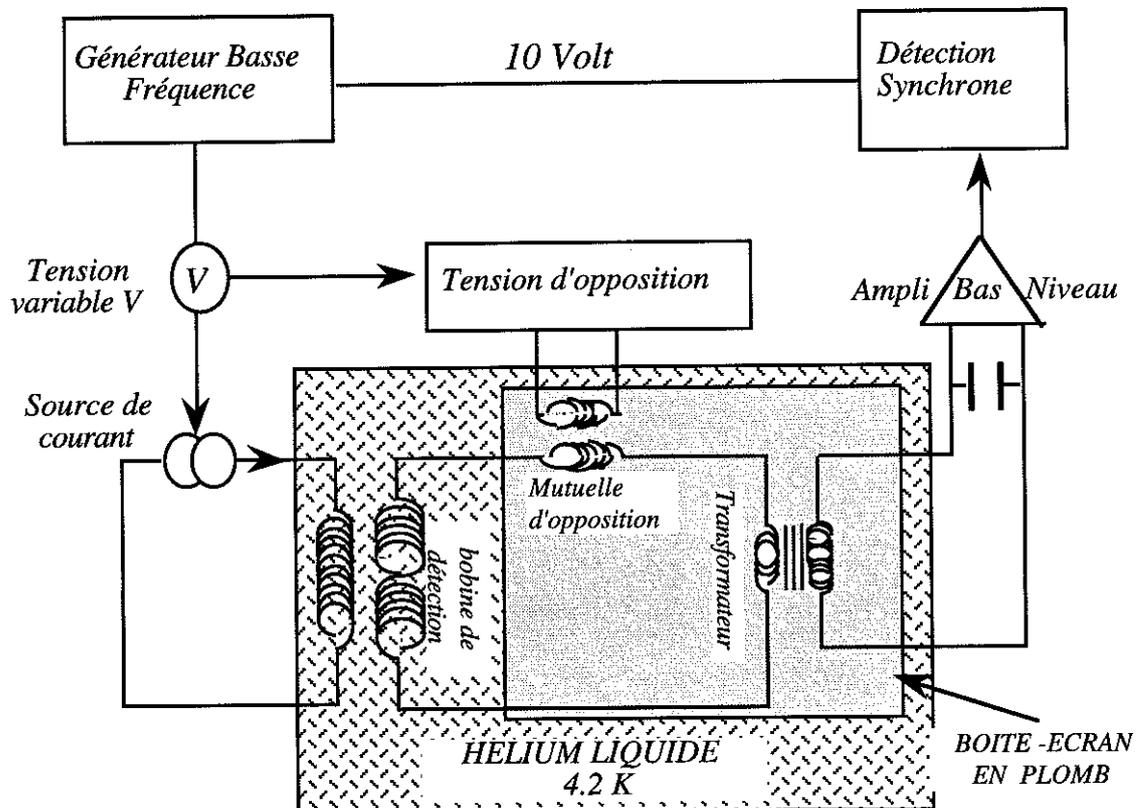
C. CIRCUIT DE MESURE

C - I. CIRCUIT

Le pont de mesure comprend :

- 1) Un générateur basse fréquence à deux sorties :
 - Une sortie 10V pour piloter la détection synchrone.
 - Une sortie à tension variable (V) pour piloter la tension d'opposition et le courant d'excitation du primaire.
- 2) Un amplificateur bas niveau-bas bruit.
- 3) Une détection synchrone

Schéma du circuit



Le bobinage secondaire, concentrique au primaire, permet de détecter toute variation du flux magnétique induit. Une mutuelle connectée en série avec la bobine de mesure permet de compenser cette variation en opposant une tension en phase avec le signal détecté. La résultante, c'est à dire la somme du signal induit et de la tension d'opposition, est ensuite amplifiée à la température de l'hélium liquide à l'aide d'un transformateur de grande qualité.

Les bobinages secondaires de la bobine de détection et de la mutuelle d'opposition ainsi que le primaire du transformateur sont en fil supraconducteur pour éliminer le bruit thermique de tension engendré par une résistance. Cette résistance nulle permet également d'accorder le circuit à une capacité (placée à l'ambiante) avec un facteur de surtension suffisant. Le signal est ensuite amplifié à l'ambiante par un amplificateur bas niveau de gain variable, connecté à l'entrée de la détection synchrone.

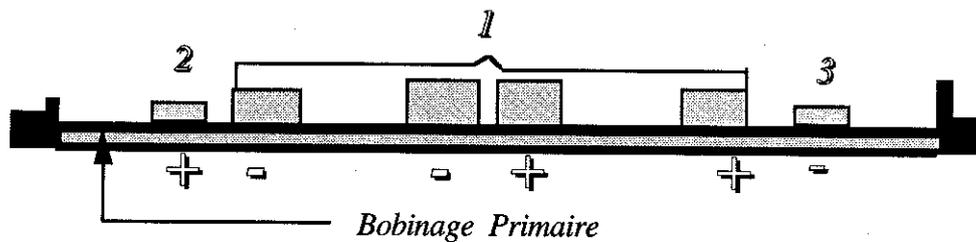
Le transformateur et la mutuelle d'opposition se trouvent dans le bain d'hélium, ils sont scellés dans une boîte en plomb qui permet d'écranter les champs parasites fluctuants. Des micro-billes de verre tassées à l'intérieur remplissent l'espace vacant, elles stabilisent ainsi les fils et empêchent des bulles macroscopiques d'hélium gazeux de se former et d'entraîner des vibrations locales des fils du circuit d'opposition et d'amplification.

C - II. ELEMENTS DU CIRCUIT

C - II - 1) Bobine de détection

a) Bobinage

La bobine de mesure 1, en fil supraconducteur gainé cuivre, est faite de deux enroulements identiques bobinés en sens inverse et connectés en série. Deux bobines 2 et 3 sont rajoutées en opposition de part et d'autre du bobinage principal. Le bobinage du primaire est noyé dans l'araldite qui sert de mandrin pour la bobine de mesure, ceci permet de rendre l'ensemble solidaire et insensible aux vibrations externes (bulles d'hélium, etc)

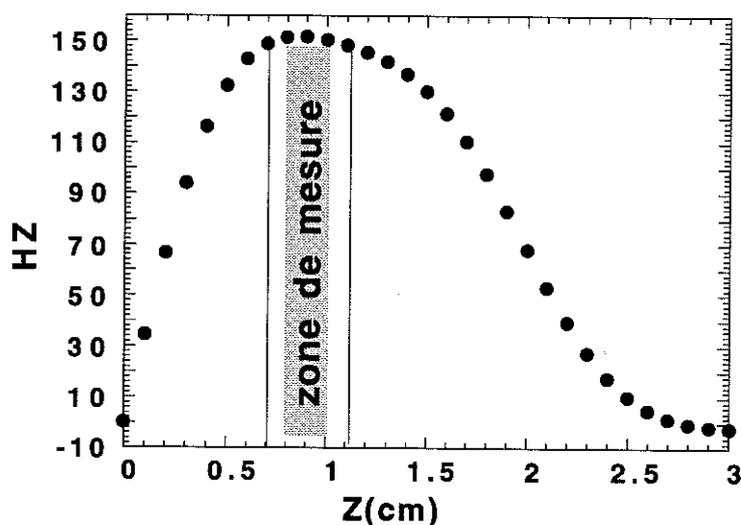


1 Bobine centrale

2 et 3 Bobines externes

b) carte de champ de la bobine de détection (pour 1/2 bobine)

$$\frac{\Delta H}{H} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ dans la zone de mesure ; } \quad \frac{\Delta H}{H} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ entre les traits}$$



Dans cette géométrie la carte de champ présente un profil homogène dans la zone de mesure. Loin de cette zone et sur l'axe Z de la bobine, la contribution des éléments externes (fixes ou mobiles) est pratiquement nulle grâce aux deux bobinages externes 2 et 3 mis en opposition aux bobinages internes adjacents.

c) compensation en fraction de spire

Sans échantillon

Théoriquement le flux magnétique résultant est nul tant que la symétrie de la bobine n'est pas détruite. Mais, dans la réalité, les deux bobinages du secondaire ne sont jamais identiques.

Nous avons vu au paragraphe I que la tension e_i (avec $i = 1$ ou 2) aux bornes d'un enroulement du secondaire est proportionnelle à N_i et au volume V_i de l'enroulement. Aussi bien le volume que la répartition géométrique des spires ne peuvent être parfaits.

Considérons le cas où les deux enroulements ont un même volume ($V_1 = V_2$) mais avec une différence $\Delta n = (n_1 - n_2)$ de spires entre les deux enroulements ($n_i = N_i L$). La f.e.m résultante $\Delta e = (e_1 + e_2)$ est proportionnelle à Δn et l'on a :

$$\frac{\Delta e_1}{e_1} = \frac{\Delta n}{n_1}$$

Pour $n_1 = 2000$ spires et pour un décalage de bobinage $\Delta n = \left(\frac{1}{100}\right)$ ème de spire, on aura l'égalité (1) suivante :

$$\frac{\Delta e_1}{e_1} = 5 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

En présence d'un échantillon

Supposons maintenant que les deux bobinages sont strictement identiques ($N_1 = N_2$) et considérons la présence dans le premier bobinage d'un échantillon supraconducteur de

susceptibilité magnétique χ (par unité de volume) et de volume v . Nous cherchons à déterminer la valeur du volume v de l'échantillon qui produirait la même tension que celle induite par le décalage de bobinage de $\left(\frac{1}{100}\right)^{\text{ème}}$ de spire précédent et qui correspond à $\Delta e/e_1 = 5 \cdot 10^{-6}$. Nous avons vu (paragraphe I) que la tension résultante Δe est proportionnelle à (χv) pour un champ donné d'où l'égalité (2):

$$\frac{\Delta e}{e_1} = \chi \frac{v}{V} \quad (2)$$

En identifiant les égalités (1) et (2) pour $\chi = -1$ et pour un volume $V = 4 \text{ cm}^3$ on en déduit un volume v du supraconducteur égal à 0.02 mm^3 soit l'équivalent de $2 \cdot 10^{-5} \text{ emu}$.

Deux bobines non compensées au $(1/100)^{\text{ème}}$ de spire produiraient le même signal qu'un supraconducteur de 0.02 mm^3 de volume.

Notre objectif est d'atteindre une sensibilité de 10^{-9} uem . Pour cela, on doit pouvoir mesurer des tensions de l'ordre de 10^{-10} volt . Il faut donc bien compenser électroniquement notre décalage du bobinage, d'où la nécessité d'une compensation très stable.

Pour satisfaire une telle exigence nous avons donc choisi la réinjection à froid d'une tension d'opposition par l'intermédiaire d'une mutuelle en série avec la bobine de détection et placée dans l'hélium liquide.

C - II - 2) Mutuelle d'opposition

a) Bobinage

Le primaire en fil de cuivre contient 2230 spires au total, le secondaire est bobiné en fil supraconducteur de 0.09 mm de diamètre sur 8 couches comprenant chacune 111 spires en moyenne. Le mandrin de 10 mm de long et de diamètre de 2 mm est en araldite pure. Il est lavé à l'acétone et à l'alcool puis nettoyé à l'acétone aux ultrasons ensuite à l'eau régale pour éliminer graisses et impuretés magnétiques qui peuvent venir de l'usinage.

b) Tension d'opposition

La tension d'opposition est la somme de deux tensions ajustables obtenues par deux diviseurs de tension de gains très stables :

- i)* Le premier est réalisé à l'aide de résistances de haute stabilité, il permet d'obtenir une tension en phase avec le champ d'excitation, la tension aux bornes de la bobine d'opposition est alors en phase avec le flux magnétique induit dans la bobine de mesure.
- ii)* Le second est suivi d'un déphaseur $\frac{\pi}{2}$, il permet d'annuler les tensions parasites en quadrature.

Cette tension sert à équilibrer le zéro du pont de mesure en l'absence de toute substance magnétique dans la bobine de détection. En présence d'un échantillon elle permet par opposition de mesurer directement sa contribution.

C - II - 3) Transformateur dans l'hélium

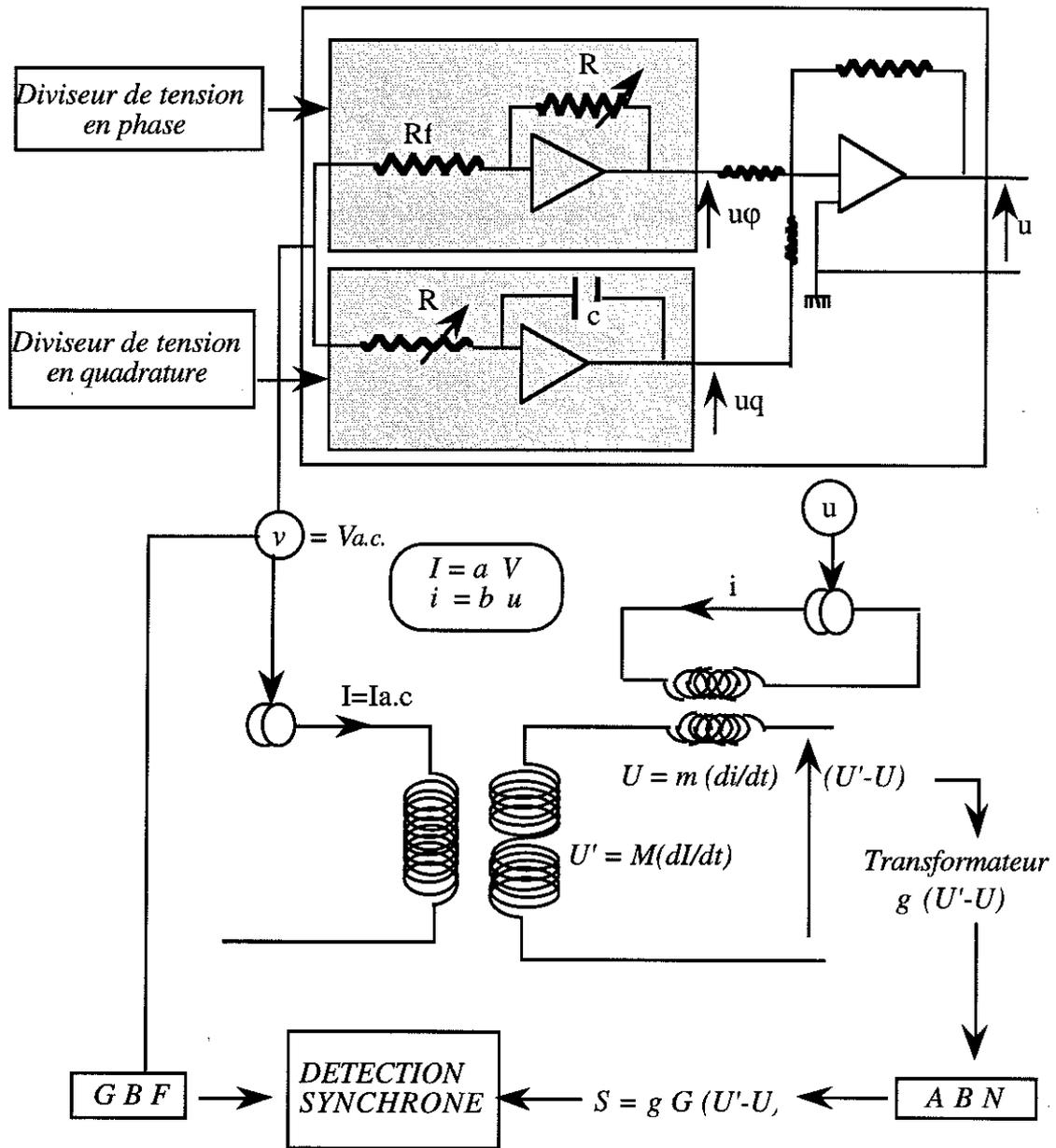
Le primaire du transformateur est bobiné en fil supraconducteur NbTi (204 spires de fil NbTi de 0,24 mm de diamètre), l'enroulement secondaire est constitué de 10000 spires en fil de cuivre.

Ce transformateur, de gain de l'ordre de 50, est placé dans l'hélium liquide pour maintenir sa température d'utilisation constante pour une amplification sans bruit. Le signal qui arrive à l'ambiante est de haut niveau et le rapport signal / bruit est environ 50 fois meilleur.

La qualité de ce transformateur vient de son noyau qui est en VITROVAC (6025 F). Cet alliage amorphe, peu microphonique, présente l'avantage d'avoir une haute perméabilité : elle ne chute que d'un facteur 3 entre l'ambiante et 4.2 K alors que pour un matériau classique ce rapport peut atteindre la valeur 10.

C. METHODE D'OPPOSITION

C - I. CIRCUIT D'OPPOSITION



v : tension variable

I : courant d'excitation en phase avec v ; $a = v/I$ est une constante du pont

u : tension d'opposition, $u = u_\varphi + u_q$; avec u_φ et u_q tensions en phase et en quadrature avec I .

G ; g : gains (g est fixe et G variable) : $G' = g G$

R : résistances variables ; R_f est une résistance fixe

m : mutuelle d'opposition ; M : mutuelle de la bobine de détection

$\omega = 2 \pi f$, f est la fréquence de mesure

C - II. PRINCIPE

Le signal résultant S qui arrive au niveau de la détection synchrone est la somme amplifiée de deux tensions en phase U et U' : $S = G' (U' - U)$. Le gain G' est le produit du gain fixe g du transformateur et du gain G (variable) de l'ampli bas niveau.

Le courant $I_{a.c.}$ du primaire de la mutuelle de mesure (M) et le courant i du primaire de la mutuelle d'opposition (m) sont en phase avec $V_{a.c.}$. Les sources de courants fournissent donc un courant en phase et proportionnel aux tensions de commande $V_{a.c.}$ et u :

$$I_{a.c.} = a V_{a.c.} \quad ; \quad i = b u$$

où a et b sont des constantes déterminées par des rapports de résistances.

La tension u commandant l'opposition est proportionnelle à $V_{a.c.}$ par un rapport variable $\frac{R}{R_f}$ ne dépendant que de résistances.

Finalemment on obtient à la sortie :

$$S = G (U' - U) = G \left(M - R \frac{mb}{aR_f} \right) \frac{dI}{dt}$$

La mutuelle m est une constante car elle ne dépend que de la géométrie de la bobine qui se trouve dans l'hélium liquide c'est à dire à température constante. R_f , a et b sont aussi des constantes : l'équilibre ($S=0$) est obtenu par R ajustable.

Le principe est le suivant :

Sans échantillon on applique une tension d'opposition pour annuler le signal résultant ce qui permet de compenser le défaut de symétrie de la bobine de mesure. Ceci revient donc à ajuster la résistance R à une valeur R_0 .

En présence d'une substance magnétique de susceptibilité χ (par unité de volume), la variation de la mutuelle ΔM de la bobine de détection déséquilibre le pont de mesure, il faut donc appliquer une tension supplémentaire c'est à dire un ajustement ΔR en plus de R_0 pour obtenir l'équilibre. On aboutit à l'expression suivante :

$$\Delta S = (\Delta M - \alpha \Delta R) \frac{dI}{dt} = 0 \quad \text{avec } \alpha = \frac{mb}{aR_f}$$

$$d'où : \quad \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta M = \alpha \Delta R$$

On note que ΔM est directement proportionnelle à ΔR puisque α est une constante. Par ailleurs ΔM est reliée à χ par la relation suivante : $\Delta M = (\mu_0 N_p N V) \chi v$, où v est le volume de l'échantillon.

En posant $\beta = \frac{\alpha}{\mu_0 N_p N V}$ on trouve :

$$\chi v = \beta \Delta R$$

Donc la mesure de la susceptibilité est ramenée à une mesure de résistance. Nous avons obtenu la correspondance des Ω en uem en mesurant la susceptibilité d'une sphère de plomb de grande pureté dans sa phase supraconductrice: $1\Omega = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ uem}$.

Procédure de mesure:

Sans échantillon on ajuste R à la valeur R_0 . Avec échantillon on mesure le signal de déséquilibre S et non la valeur de ΔR . Le signal S est alors proportionnel à ΔR , à la valeur du gain G et au courant de mesure I .

En pratique, on place le tube porte-échantillon avec l'échantillon en position de mesure (voir paragraphe E). On stabilise la température, à une valeur choisie, suffisamment longtemps pour ne plus avoir de dérive de signal due aux variations de susceptibilité de l'échantillon et du contre cryostat pendant le temps de thermalisation. Puis on équilibre le pont. On ajuste soigneusement la position verticale de l'échantillon au centre de l'une des bobines. Cette position est repérée en observant le signal en fonction de la position de l'échantillon. Le signal passe par un extremum quand l'échantillon se trouve au centre d'une bobine. Pour l'étalonnage en ohm de notre signal, l'échantillon reste à une position fixe et nous mesurons (pour I et G donnés) la tension de déséquilibre S pour 10 valeurs de R : le coefficient d'étalonnage est donné par la pente P de la droite ΔS vs. ΔR (pour ΔM fixe). Puis on rééquilibre le pont.

Pour la mesure de la susceptibilité, quand l'échantillon est dans une des deux bobines du secondaire, on obtient une tension de déséquilibre S_1 . On répète la mesure avec l'échantillon dans l'autre bobine donnant une tension S_2 . Nous en déduisons la variation équivalente de résistance d'équilibrage : $\Delta R = (S_1 - S_2)/P$ et donc la susceptibilité.

L'impossibilité de compenser parfaitement les bobines de détection conduit en pratique à une valeur R_0 très supérieure à ΔR : *la précision de la mesure dépendra donc de la stabilité et de la précision de R_0 , de R_f et des résistances commandant les sources de courant*. Les résistances que nous utilisons sont des résistances de précision et de très bonne stabilité thermique ($1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$).

Nous avons mesuré avec une grande stabilité $\Delta R = 0.04 \Omega$, soit l'équivalent d'une susceptibilité de quelques 10^{-10} uem dans le système cgs.

E. CALORIMETRIE

Pour la réalisation de notre appareil, nous avons plusieurs exigences :

a → Eviter tout champ parasite statique ou variable:

- Un champ statique non contrôlé nous empêcherait, pour certaines mesures, d'avoir la limite de $\frac{dM}{dH}$ à $H \rightarrow 0$.
- Des champs variables dont certaines composantes auraient une fréquence proche de celle de la mesure perturberaient la mesure.

b → Eviter des parties métalliques près de la cellule de mesure pour empêcher la détection des champs dus à des courants de Foucault induits par le champ alternatif. Ceci impose pour le contre-cryostat le choix de matériaux isolants (quartz, araldite) ou métalliques de faibles sections (fils, feuilles ultraminces non refermées sur elles mêmes).

c → Des matériaux contenant le minimum d'impuretés magnétiques : la non uniformité de la présence d'impuretés magnétiques (par exemple plus dans une bobine que dans l'autre bobinée en sens inverse) engendrerait un déséquilibre du signal variant avec la température du contre cryostat.

d → Les thermomètres, le chauffage et le bloc de régulation doivent être loin des bobines de mesure pour ne pas détecter leur contribution. Il faut donc éviter les gradients thermiques entre ces éléments et l'échantillon car leur température varie de 2 K à 150 K dans un entourage du contre-cryostat à 4.2 K.

e → Pour thermaliser correctement l'échantillon qui peut être sous forme de poudre, nous avons choisi de le plonger dans un gaz d'hélium régulé en température.

L'ensemble de ces exigences est accentué par le fait que nous maintenons à température de 4.2 K, c'est à dire dans le bain principal, le système de bobines de mesure. La construction du contre-cryostat, interne à ces bobines, doit être particulièrement soignée.

II - I. CALORIMETRE

II - I - 1) Les cryostats

Les cryostats qui contiennent l'azote et l'hélium liquides sont en verre argenté avec fenêtre longitudinale, un cylindre en μ -métal extérieur et de grand diamètre permet d'écranter les champs statiques et variables de basse fréquence.

II - I - 2) Le contre-cryostat

La partie supérieure est constituée de deux tubes concentriques, en acier inoxydable, entre lesquels on a le vide d'isolement. A l'extérieur et le long du tube externe qui se trouve dans le vase d'Helium, sont soudés des écrans en cuivre qui sont refroidis par les vapeurs d'Hélium. Ces écrans servent à limiter le rayonnement venant de l'ambiante et à thermaliser les fils de mesure. Sur ces écrans, les fils torsadés sont collés avec du stycast noir qui les maintient fixes tout en augmentant la surface de contact thermique. Sur la *figure 1* est représentée la partie basse du calorimètre, le support de la bobine de mesure fabriqué en araldite chargée au talc constitue la partie externe. L'intérieur se compose d'une pièce en cuivre formant le bloc de régulation et d'un tube en quartz. Ce dernier est collé sur une pièce en cuivre qui se visse sur le bloc de régulation, ceci permet un changement aisé du tube. L'étanchéité cuivre-cuivre et cuivre-quartz est assurée par des joints en CAF 538.

Dans l'espace constituant le vide d'isolement, entre l'hélium à 4.2 K et le tube interne (porte-échantillon), se trouve le capillaire qui permet d'alimenter le bloc de régulation en hélium. Le capillaire prend l'hélium du bain via une microvanne froide commandée de l'extérieur, cet hélium est ensuite régulé en température en passant par le bloc de régulation sur lequel sont collés chauffage et thermomètres.

Le bloc doit être loin (à 10 cm du haut des bobines de détection) pour éviter des contributions à la mesure, il faut donc prendre des précautions supplémentaires pour éviter des gradients thermiques entre les thermomètres et l'échantillon. Pour cela, des feuilles de papier aluminium fendues sont collées au stycast blanc (non magnétique contrairement au stycast noir) sur le tube de quartz et à l'intérieur du tube porte bobine pour diminuer les pertes par rayonnement, ceci permet aussi d'homogénéiser la température du tube de quartz. Ce traitement reste insuffisant; nous avons donc inséré dans le tube de quartz un tube, de même longueur, constitué de fils de cuivre longitudinaux et maintenus par collage à l'araldite. Pour avoir un bon contact avec le bloc

de régulation, les fils de cuivre sont fixés à un cylindre de cuivre par magnétoformage. Ce dernier est fileté et vissé au bloc de régulation.

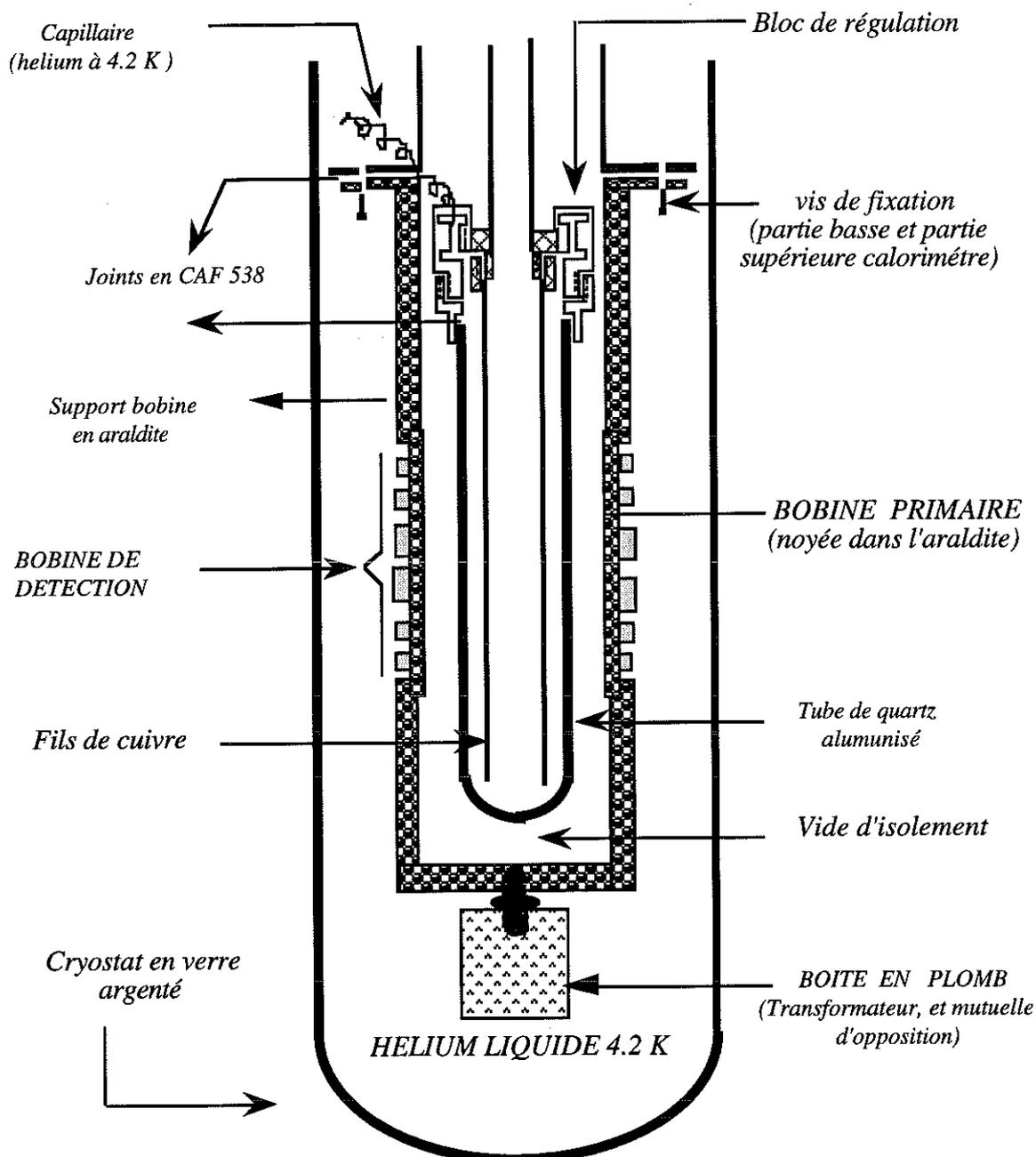


Figure 1 : Contre - cryostat

Nous avons essayé de rajouter du *super-isolant* entre les tubes interne et externe du contre-cryostat, ceci s'avère efficace pour l'isolement thermique *mais nous ne l'avons pas adapté pour nos mesures de susceptibilité*. Après un changement de température, on observe un signal relativement important et qui relaxe très lentement, ce phénomène ne dépend pas de la fréquence ce qui exclut l'éventualité de courants de Foucault, il peut être dû à une lente variation de la température du super-isolant qui n'est pas régulée. Ces

inhomogénéités de température induisent des signaux inhomogènes, variables dans le temps, le long de l'axe de la bobine, signaux dus aux impuretés magnétiques probables dans le super-isolant.

II - 1 - 3) Principe de circulation dans l'hélium

L'hélium venant du capillaire est porté à la température T par le bloc de régulation sur lequel est collée une résistance chauffante. Ce bloc se trouve à 15 cm au dessus de l'échantillon. Le gaz obtenu circule par pompage continu dont le débit est contrôlé à la sortie à l'ambiante par une petite vanne graduée. Le gaz est pompé par le tube de la canne porte-échantillon ce qui permet à l'échantillon d'être dans le flux de gaz (voir figure 2).

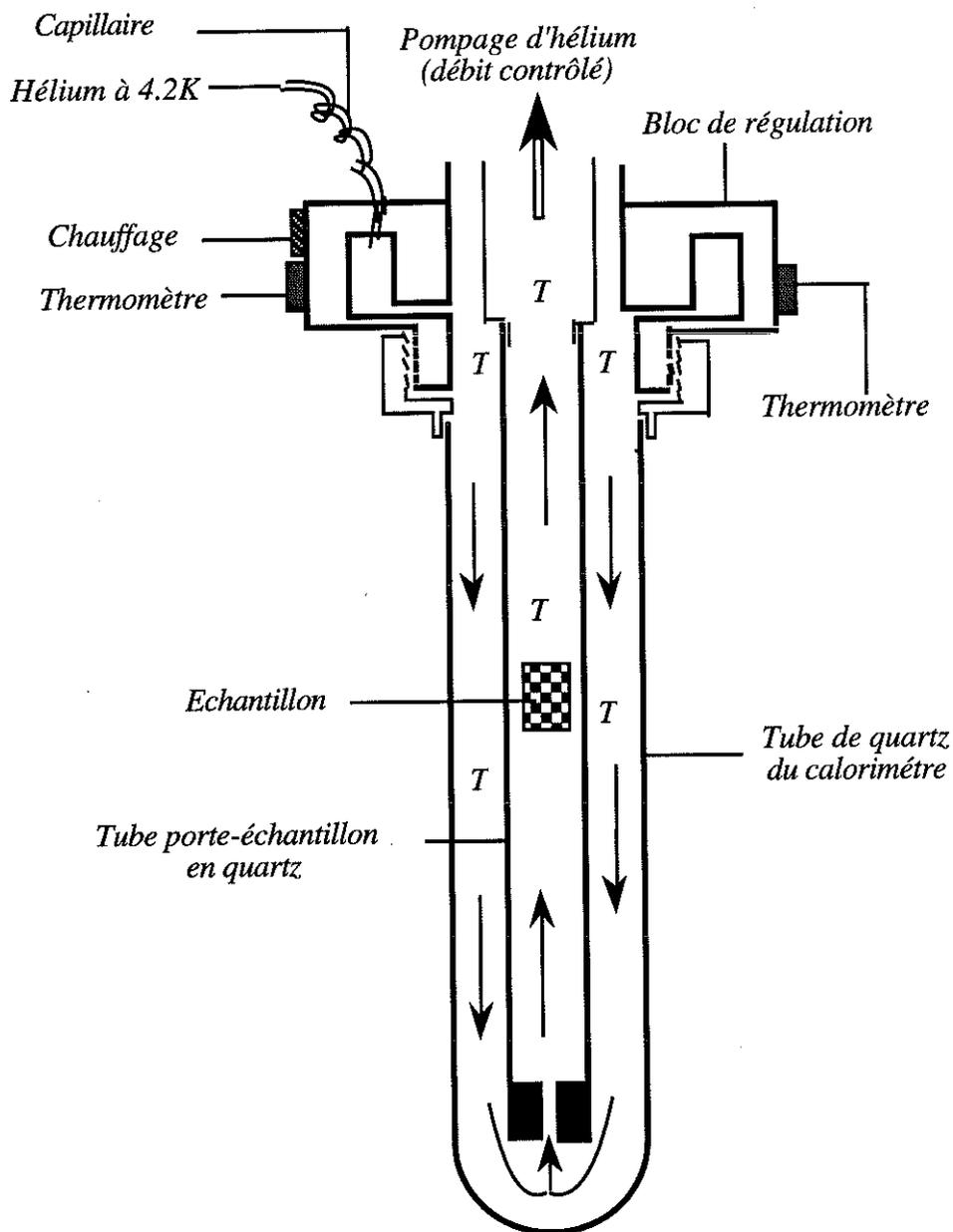


Figure 2: Les flèches indiquent le sens de circulation de l'hélium régulé en température $2\text{ K} < T < 150\text{ K}$

Le bloc de régulation est une boîte annulaire étanche sur l'extérieur, il est soudé au tube supérieur qui permet le passage de l'échantillon. Pour augmenter la surface d'échange du cuivre avec l'hélium qui sert à thermaliser l'échantillon, ce bloc est percé de trous. Dans ces trous de 1 mm de diamètre et de 10 mm de long passe l'hélium depuis une encoche en haut qui reçoit l'hélium du capillaire jusqu'à une encoche en bas, ouverte sur l'intérieur du contre-cryostat.

Un compromis entre le degré d'ouverture de la microvanne froide et le débit de pompage est important mais délicat à trouver pour bien réguler la température dans une large gamme. Au dessus de 60K et pour une réponse rapide à une variation $\Delta T > 1\text{K}$ un deuxième chauffage a été rajouté. Collé sur le capillaire, il permet de préchauffer l'hélium avant la régulation.

Pour tester les performances de notre système de régulation nous avons mis deux thermomètres étalonnés à l'emplacement de l'échantillon. Nous avons utilisé une résistance germanium pour les températures inférieures à 25 K et une résistance de platine pour les températures comprises entre 25K et l'ambiante. Ces deux thermomètres, de même type que ceux que nous utilisons pour la régulation, nous permettent de comparer la température au niveau de l'échantillon à celle de la régulation. Pour une température T donnée nous avons suivi simultanément l'évolution des 4 résistances. Nous avons aussi regardé l'impact du pompage et du débit d'hélium liquide qui arrive au niveau du bloc de régulation sur l'obtention et la stabilité de la température. Après plusieurs essais nous pouvons conclure que :

- i) La mise en température à l'intérieur du tube est presque immédiate après la stabilisation de la régulation (quelques secondes).
- ii) La stabilisation de la température au niveau de la régulation nécessite un long temps d'attente après une grande variation de température (8 mn pour un ΔT de 1 K) pour obtenir une stabilité relative de 10^{-4} .
- iii) Aucun gradient thermique n'a été observé dans la limite de précision de nos mesures c'est à dire pour $\frac{\Delta T}{T} < 10^{-4}$.

La résistance de germanium placée au niveau de l'échantillon à été étalonnée par *J. ODIN* en utilisant des thermomètres primaires. Elle nous a servi à étalonner l'autre thermomètre de germanium que nous utilisons pour la régulation.

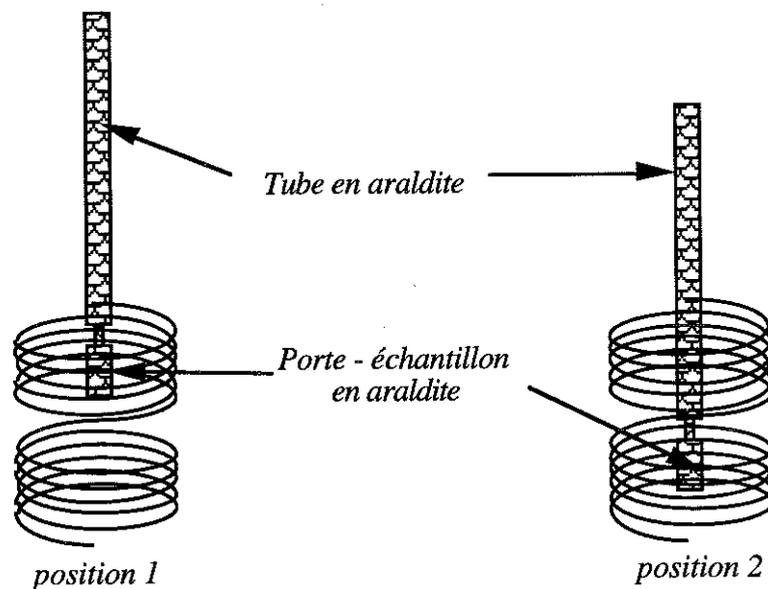
II - CANNE DE MESURE

II - 1) Canne porte-échantillon

Elle se compose d'un long tube en inox sur lequel est soudé un petit tube en cuivre supportant le tube porte-échantillon. Ces pièces sont conçues en tenant compte des contractions des différents matériaux, un joint souple (*en CAF 538*) fixe le tube porte-échantillon.

Mesures préliminaires

Nous avons pris un porte-échantillon en araldite blanche, nettoyé à l'acétone puis à l'acide et aux ultrasons. Les mesures effectuées à 22 Hz ont donné un signal de l'ordre de quelques 10^{-8} uem. Cette contribution est due au fait que l'araldite est diamagnétique et que notre porte échantillon n'est pas symétrique : durant l'extraction, la bobine dans la position 1 ne perçoit pas la même quantité de matière (araldite) que dans la position 2 et le signal mesuré correspond à cet excès de matière.



Dans la position 1 on mesure la contribution de l'échantillon, dans la position 2 on mesure en plus la contribution d'une partie du porte-échantillon.

Choix définitif

Pour éviter les inconvénients ci-dessus, nous avons choisi un long tube dépassant les extrémités de la bobine de 6 cm de part et d'autre, en quartz (sans impuretés magnétiques). L'échantillon à l'intérieur du tube est fixé sur une baguette de quartz de même longueur que le tube au moyen d'une substance flexible non magnétique "PARAFILM" développée sur toute la longueur de la baguette. Une pièce usinée en araldite blanche est coincée en bas du tube, elle sert de support pour la baguette. Cette pièce est percée au milieu d'un trou de 1 mm de diamètre pour la circulation de l'hélium .

Les mesures de notre porte-échantillon (*tube de quartz + baguette de quartz + parafilm + pièce en araldite en bas*) en fonction de la température ont montré une contribution de quelques 10^{-10} uem qui se confond pratiquement avec le bruit de la mesure. Ce résultat est très encourageant, cependant un ajustement de la position de la canne par rapport à la bobine de mesure est nécessaire. Il faut aussi repérer la position du porte-échantillon pour laquelle la contribution est nulle, ce qui exige de bien situer l'échantillon sur la baguette qui lui sert de support. Le centreur (voir *figure 5*) permet d'affiner la position de l'échantillon par rapport à la bobine de mesure.

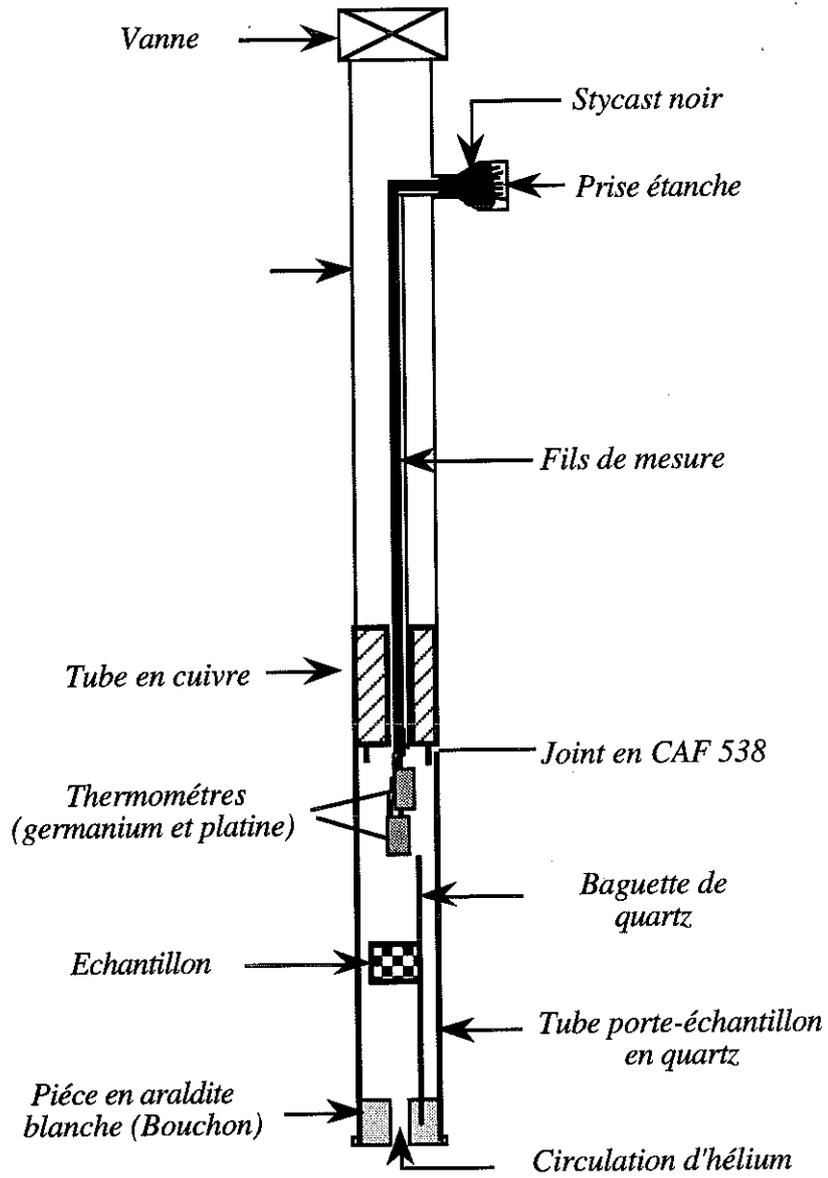


Figure 3 : Canne porte-échantillon

II - 2) Sas et système d'extraction

Un sas à fonctions multiples - *figure 4* - à été conçu pour permettre de changer d'échantillon à froid. Son fonctionnement est rendu pratique par l'utilisation de deux électrovannes à trois voies. La première est reliée à la pompe pour faire le vide, la seconde est constamment connectée au vase d'hélium. Un interrupteur à 3 positions permet:

- i)* D'isoler la canne de mesure de l'ensemble lors du changement d'échantillon.
- ii)* De pomper l'échantillon à l'ambiante avant sa mise à froid.
- iii)* De relier le haut du presse-étoupe à la pression du bain d'hélium pendant les mesures, toute possibilité d'introduction d'air venant de l'extérieur étant ainsi éliminée.

La partie haute du sas est constituée d'un tube qui sert aussi de protection de l'échantillon contre la poussière lors du maniement de la canne pour changer d'échantillon à l'ambiante.

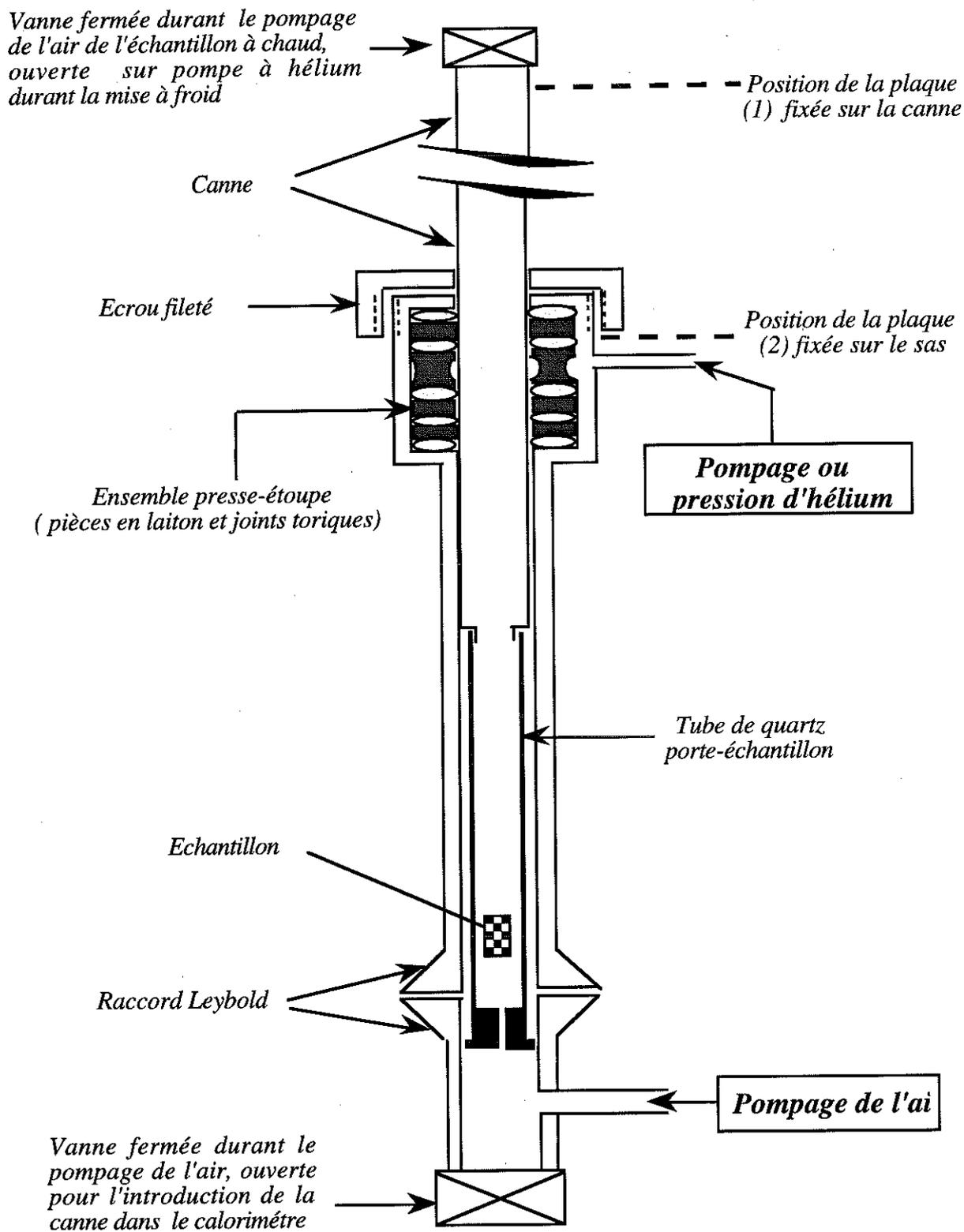


Figure 4 : Détails du sas durant l'introduction de l'échantillon à chaud

La mesure de susceptibilité se fait par méthode d'extraction, la canne est donc assujettie à se déplacer, un vérin pneumatique commandé à l'air comprimé assure son déplacement. Le centreur présenté sur la figure 5 est un ensemble de pièces en laiton. Il sert de support pour le vérin et permet de maintenir la canne sur l'axe de la bobine. L'une des deux plaques vissée sur la canne (plaque 1) permet sa mobilité, l'autre (plaque 2) est fixée sur le sas. La position de l'échantillon est déterminée par la distance entre les plaques, sa course est imposée par la géométrie de la bobine de mesure.

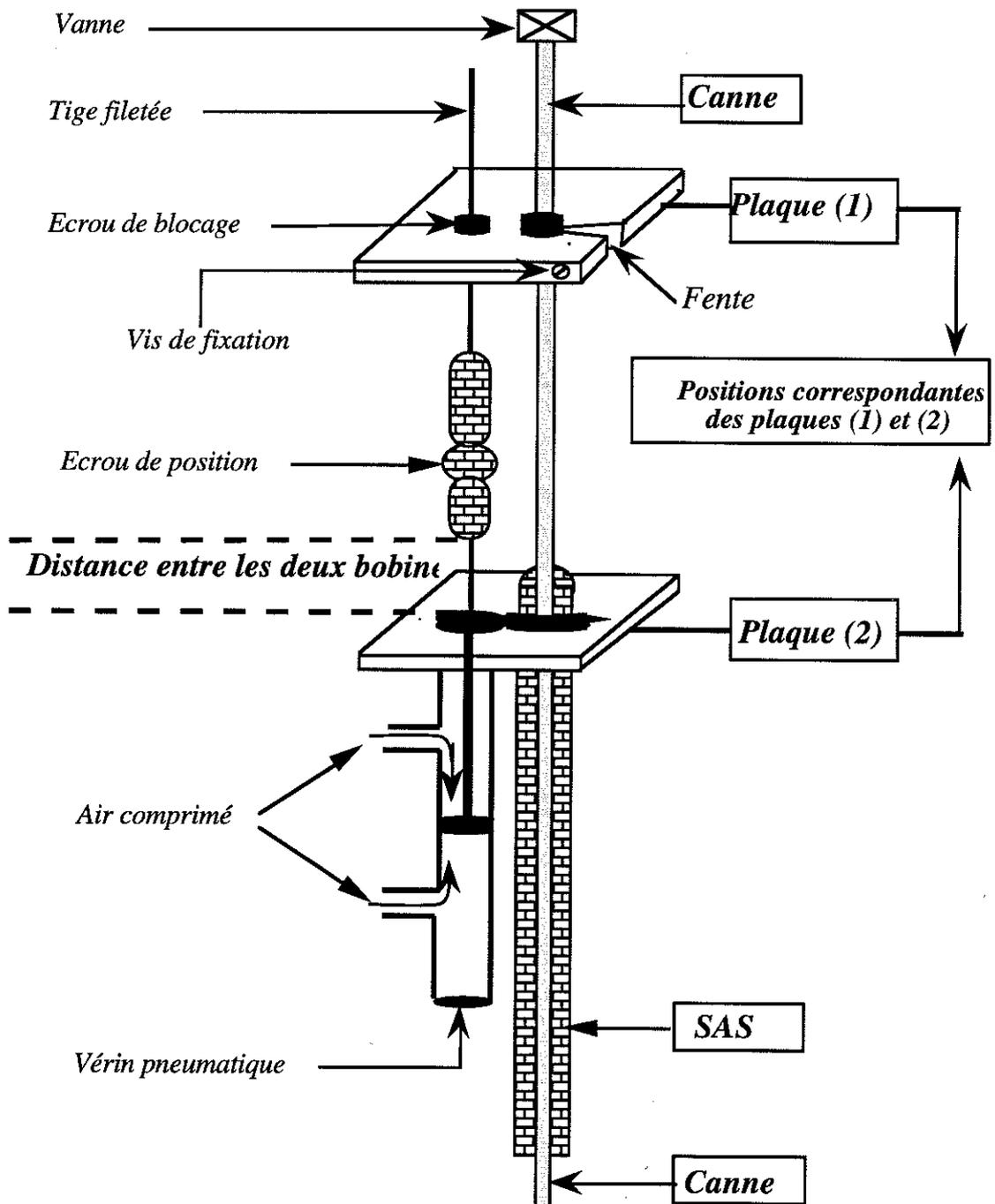


Figure 5 : Centreur et vérin pneumatique pour extraction

III - LA TEMPERATURE

Pour la mesure et la régulation de la température nous disposons d'un ohmmètre régulateur "ORPX", conçu au laboratoire (CRTBT) et commercialisé par BARRAS PROVENCE. Relié à un micro-ordinateur (EPSON-PX4) qui permet la gestion des paramètres de régulation, cet ensemble peut être utilisé manuellement ou en automatique. Il a l'avantage de mesurer les résistances (plusieurs en séquence programmable) et d'effectuer la régulation en comparant numériquement la résistance mesurée choisie comme référence de régulation et la consigne. Le PID (proportionnelle-intégrale-dérivée) est numérique. On mesure donc bien la température et non celle de consigne.

III - 1) Thermomètres

Nous utilisons sur le bloc de régulation une résistance de germanium pour la mesure des températures en dessous de 25 K et une résistance de platine pour $T > 25$ K. Ces deux systèmes, de type cristallin, sont reproductibles et répondent assez rapidement à une variation de température. A l'intérieur du tube porte-échantillon et à 12 cm au dessus de l'échantillon, nous avons placé une résistance de germanium étalonnée, pour contrôler de façon permanente la température du flux de gaz qui a thermalisé l'échantillon.

Les autres thermomètres (Ge, Pt) du bloc de régulation sont scellés dans des réceptacles en cuivre et vissés sur le bloc de régulation, ils servent à la fois à la régulation et à la mesure de la température. Des fils de cuivre collés sur un film de kapton assurent le relais entre thermomètres et fils de mesure. Le contact thermique est renforcé par le kapton collé directement sur le bloc de régulation.

III - 2) Mesure et régulation

L'ohmmètre régulateur est conçu pour utiliser des sondes résistives. La valeur de la résistance à mesurer permet de déterminer la température, elle sert aussi de référence pour la régulation. La lecture de la température se fait à partir des fichiers d'étalonnage au moyen d'un programme piloté par un ordinateur AppleII, ce dernier est relié à l'O.R.P.X par l'intermédiaire d'une prise de communication série RS 232. Pour adapter l'ohmmètre régulateur à notre montage nous avons procédé à plusieurs essais. Pour un débit de pompage et une ouverture de la microvanne d'hélium liquide donnés, nous faisons varier les paramètres de régulation et inversement. La réponse à une variation ΔT en température doit être relativement rapide et pratiquement sans oscillations. Avec les mêmes paramètres nous avons obtenu une stabilité relative de l'ordre de 10^{-4} dans une large gamme de températures et nous pouvons réguler aisément entre 4.2 K et 150 K.

Entre 4.2 K et 2 K des précautions supplémentaires sont nécessaires, il faut ajuster le débit d'hélium liquide (qui arrive au niveau du bloc de régulation) et le débit de pompage pour obtenir la meilleure réponse. L'utilisation en dessous de 2 K est possible mais délicate.

F. TRAITEMENT DES DONNEES

La mesure de la susceptibilité se fait après stabilisation parfaite de la température, la stabilisation est réalisée par le micro ordinateur (*EPSON PX4*). A chaque pas de température, l'Apple II vérifie la stabilité en calculant la dérivée de T en fonction du temps sur 10 secondes et impose que le critère de stabilité ($\frac{\Delta T}{T} < 10^{-4}$) soit vérifié trois fois de suite avant de procéder à la mesure. Cette triple vérification est nécessaire pour être sûr que l'on n'a pas atteint simplement un palier ponctuel de l'évolution de température, mais que l'on a une température qui sera stable par la suite. Dans le cas où cette condition n'est pas réalisée il reprend la mesure de la température et de la dérivée.

La valeur de la susceptibilité χ est donnée par la différence des f.e m induites dans les deux positions (1) et (2) de l'échantillon relatives aux deux bobinages inverses (1) et (2) de la détection. On procède à 4 mesures successives dans la position (1), chaque mesure est obtenue en faisant (sur 10 secondes) la moyenne du signal de sortie de la détection synchrone, puis on extrait l'échantillon dans la position (2). Cette extraction peut engendrer quelques perturbations (vibrations de la canne ; échauffement éventuel), un temps d'attente est alors nécessaire : nous attendons 3 minutes puis nous effectuons 4 mesures dans cette position (2). La température ayant été soigneusement stabilisée avant cette série de mesures, nous n'avons pas observé de dérive de zéro en reprenant la mesure dans la position (1).

Pour un ensemble de 4 mesures, nous calculons la moyenne et l'écart quadratique moyen. Si un point est distant de la moyenne à plus de 3 fois l'écart quadratique moyen, il est rejeté et on refait la moyenne avec les points restants. L'ensemble de ces traitements est indiqué sur l'écran de l'APPLE II. Dans le cas où il y a trop de points aberrants, le programme fait recommencer l'ensemble des mesures à la même température.

CHAPITRE II
MAGNETISME ET EFFET HALL
DANS LA PHASE DECAGONALE T- AlMn

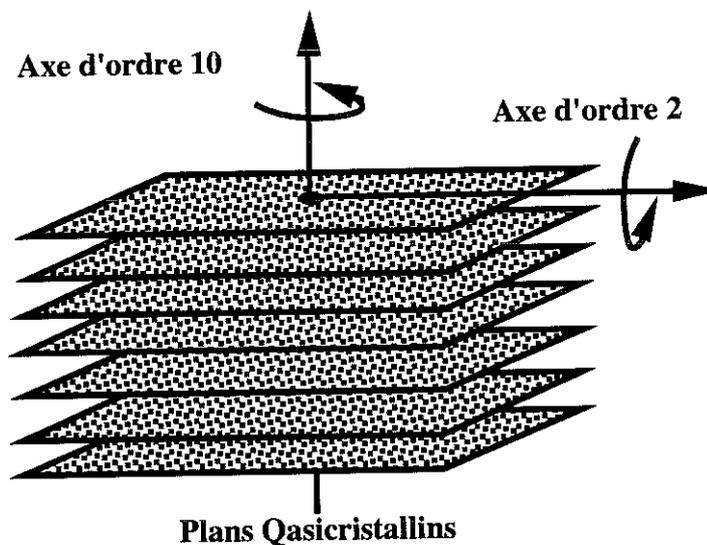
Plan du chapitre

	<i>pages</i>
A. Introduction	67
B. Elaboration de la Phase Décagonale monophasée.....	69
C. Propriétés Magnétiques.....	70
C.I. Chaleur spécifique	70
C.I.1. <i>Analyse du terme hyperfin $C_N T^{-2}$</i>	72
C.I.2. <i>Analyse de la contribution magnétique $C_m(T)$</i>	75
C.II. Susceptibilité alternative	76
C.II.1. <i>Température du maximum</i>	76
C.II.2. <i>Loi de Curie</i>	77
C.II.3. <i>Dépendance en fréquence de la température du maximum T_m</i> ..	78
C.II.4. <i>Nature des interactions entre Mn dans T-AlMn</i>	79
C.III. Aimantation bas champ - Transition verre de spin.....	80
D. Effet Hall	
D.I. Résistivité de Hall et aimantation	84
D.II. Analyse des résultats	85
E. Origine de l'Effet Hall Anormal	89
E.I. Introduction	89
E.II. Origine de l'effet Hall anormal	
E.II.1. Diffusion asymétrique	91
E.II.2. Couplage spin-orbite	92
E.II.3. Diffusion asymétrique et caractère orbital du centre diffuseur ...	94
E.II.4. Mécanisme de diffusion "skew scattering" ou "side-jump" ? ...	96
E.III. Effet hall anormal dans T-AlMn	
E.III.1. <i>Les phases T-AlMn sont des alliages magnétiques "dilués"</i>	99
E.III.2. <i>Une diffusion spin-orbite par les Mn non magnétiques</i>	99
E.III.3. <i>Une autre évidence d'un couplage spin-orbite dans T-AlMn</i> ...	100
E.III.4. <i>Mécanisme de diffusion dans T-AlMn : "skew scattering" ou "side-jump"</i>	101
E.IV. Conclusion	103
F. Article " <i>Anomalous Hall Effect Related to the Magnetization in Pure Decagonal Al-Mn Phases</i> "	105
Références	115

A. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous nous intéressons à certaines propriétés physiques (transport, magnétisme) de deux composés quasicristallins de phase décagonale pure, $T-Al_{80}Mn_{20}$ et $T-Al_{78}Mn_{22}$.

Contrairement à la phase icosaédrique (*ordre quasicristallin à 3 dimensions*) la phase décagonale se présente dans une structure de plans quasicristallins (*quasipériodicité à deux dimensions*) périodiquement espacés (périodicité suivant l'axe d'ordre 10 perpendiculaire aux plans). Cette périodicité à une dimension marque la différence avec les phases icosaédriques, qu'en est-il pour les propriétés physiques?



Le travail que nous exposons dans ce chapitre a été fait en collaboration avec le laboratoire d'études des propriétés électroniques des solides (*LEPES - CNRS*) :

- i)* L'élaboration des échantillons, leur caractérisation et les mesures de transport (résistivité, résistivité de Hall) ont été effectuées par A. Gozlan et C. Berger.
- ii)* Les mesures de chaleur spécifique ont été faites par J.C. Lasjaunias (*CRTBT-CNRS*).
- iii)* Pour notre part, nous avons effectué les mesures et les analyses de susceptibilité alternative et d'aimantation, et contribué à analyser les données d'effet Hall.

Le résultat de ce travail de groupe est clairement exposé dans l'article intitulé "*Anomalous Hall effect related to the magnetization in pure decagonal phase*" que nous présentons à la fin de ce chapitre (paragraphe F). Mais auparavant nous voulons détailler certains points exposés dans cet article. Nous insisterons surtout sur les difficultés rencontrées lors de l'analyse des résultats. Dans cet article nous montrons, pour les deux compositions étudiées, que la phase décagonale est faiblement magnétique.

Après un rappel dans le paragraphe B sur l'obtention de la phase décagonale monophasée, nous abordons dans le paragraphe C l'exposé des propriétés magnétiques. A partir de l'analyse des mesures de chaleur spécifique (contribution hyperfine) et de la susceptibilité alternative effectuées sur le composé $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, nous montrons que les interactions entre les atomes réellement magnétiques (quelques pourcents de la concentration nominale en Mn) sont de longue portée (du type RKKY). A basse température nous avons observé un pic de susceptibilité caractéristique d'une transition verre de spins.

Dans le paragraphe C nous présentons également des analyses (postérieures à l'article du paragraphe F) de nos mesures d'aimantation à bas champ faites sur le composé $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$. Nous essayons de déterminer la nature de la transition en analysant les termes non linéaires de l'aimantation.

Dans le paragraphe D, nous détaillons nos observations d'un effet Hall anormal prédominant, ceci est mis en évidence par la corrélation entre la résistivité de Hall et l'aimantation. Le coefficient de Hall anormal que nous avons déduit de nos mesures est très grand. Nous avons attribué ce résultat, à priori inattendu pour des alliages ne contenant que du manganèse et de l'aluminium, à un couplage spin-orbite très important.

Au paragraphe E nous essayons de situer, dans le cadre des résultats existant dans la littérature, la valeur du coefficient de Hall extraordinaire que nous avons calculée. Ensuite nous essayons de comprendre le mécanisme et l'origine de cet effet. Cet effet pourrait être du à l'existence d'une interaction spin-orbite des Mn non magnétiques.

B. ELABORATION DE LA PHASE DECAGONALE MONOPHASEE

Les échantillons [1] que nous avons mesurés ont été élaborés et caractérisés au LEPES. Ils se présentent sous forme de rubans, extrêmement fragiles, de largeur environ 1 mm et de 40 μm à 60 μm d'épaisseur.

La préparation se fait en deux étapes : un lingot relativement homogène en composition est obtenu par fusion des composants (Al et Mn de pureté 99.99%) en petites quantités (environ 5 g) par la technique *de la fusion Triarc* : ce lingot est composé de phases cristallines AlMn. On obtient des rubans du composé quasicristallin à partir de cet alliage par la technique *de trempe sur roue* : l'alliage en fusion est projeté sur la surface d'un cylindre en cuivre tournant à grande vitesse, la goutte liquide qui arrive à la surface de la roue est étirée en rubans pendant sa solidification (les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de 10^5 à 10^6 K/s).

Les alliages quasicristallins à base d'aluminium et de manganèse peuvent être obtenus pour des concentrations de 10 à 22 at.% Mn. La phase *icosaédrique* (*i-AlMn*) commence à se former à partir de 10 at.% Mn, mais la phase *décagonale* (notée *T-AlMn*) n'apparaît que vers les 16 at.% Mn : elle est prédominante à partir de 18 et jusqu'à 22 at.% Mn pour des vitesses de trempe modérées.

La phase décagonale est une phase métastable mais elle est plus stable que la phase icosaédrique de même composition, ceci permet d'effectuer des traitements thermiques pour obtenir des échantillons monophasés [1]. A l'exception de *T-Al₇₈Mn₂₂* qui est obtenu directement monophasé, toutes les autres compositions contiennent plusieurs phases ; un recuit modéré (au voisinage de 300°C pendant 15 heures pour *T-Al₈₀Mn₂₀*) permet d'éliminer les phases parasites et d'obtenir une phase décagonale pure.

C. PROPRIETES MAGNETIQUES

Les premières mesures magnétiques publiées dans la littérature [2] ont été faites sur des phases icosaédriques $i\text{-AlMnSi}$. La plupart des résultats indiquent l'existence de deux ou plusieurs sites pour les atomes de Mn (les uns sont magnétiques, les autres non) dans la structure icosaédrique. Pour la transition de phase verre de spins, on retiendra en particulier les résultats obtenus par C. Berger et al, à cause de l'analyse complète du comportement de la phase icosaédrique sur le composé $i\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$. A partir des mesures de susceptibilité linéaire ($\chi_{a.c}$ et $\chi_{d.c}$) et l'analyse des termes non linéaires (d'ordre 3 et d'ordre 5 de l'aimantation), les auteurs ont montré qu'une faible fraction seulement des atomes de Mn est magnétique (1.3 % du nombre total des Mn) et que ces entités magnétiques portent un moment magnétique : $\mu = 7.5 \mu_B$. Le système présente une transition verre de spins (à 3 dimensions) à la température $T = 5.42 \text{ K}$.

C'est dans cette même logique que nous nous sommes intéressé au comportement magnétique de la phase décagonale bidimensionnelle $T\text{-AlMn}$ (par des mesures de chaleur spécifique, de susceptibilité alternative et d'aimantation sous champ statique), les seuls résultats concernant cette phase (et précédant ce travail) étant ceux de Machado et al [3].

C - I. CHALEUR SPECIFIQUE

Pour les deux composés $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ et $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, les mesures de la chaleur spécifique (C_p) ont été effectuées par J. C. Lasjaunias dans la zone des températures : $80 \text{ mK} - 8 \text{ K}$. Le résultat de ces mesures est représenté sur la figure *ci-contre*.

C_p est la somme de la contribution habituelle due aux électrons et phonons ($\gamma T + \beta T^3$) et de termes magnétiques ($C_N T^{-2} + C_m(T)$) dont nous allons détaillé par la suite la signification :

$$C_p = C_N T^{-2} + \gamma T + \beta T^3 + C_m(T)$$

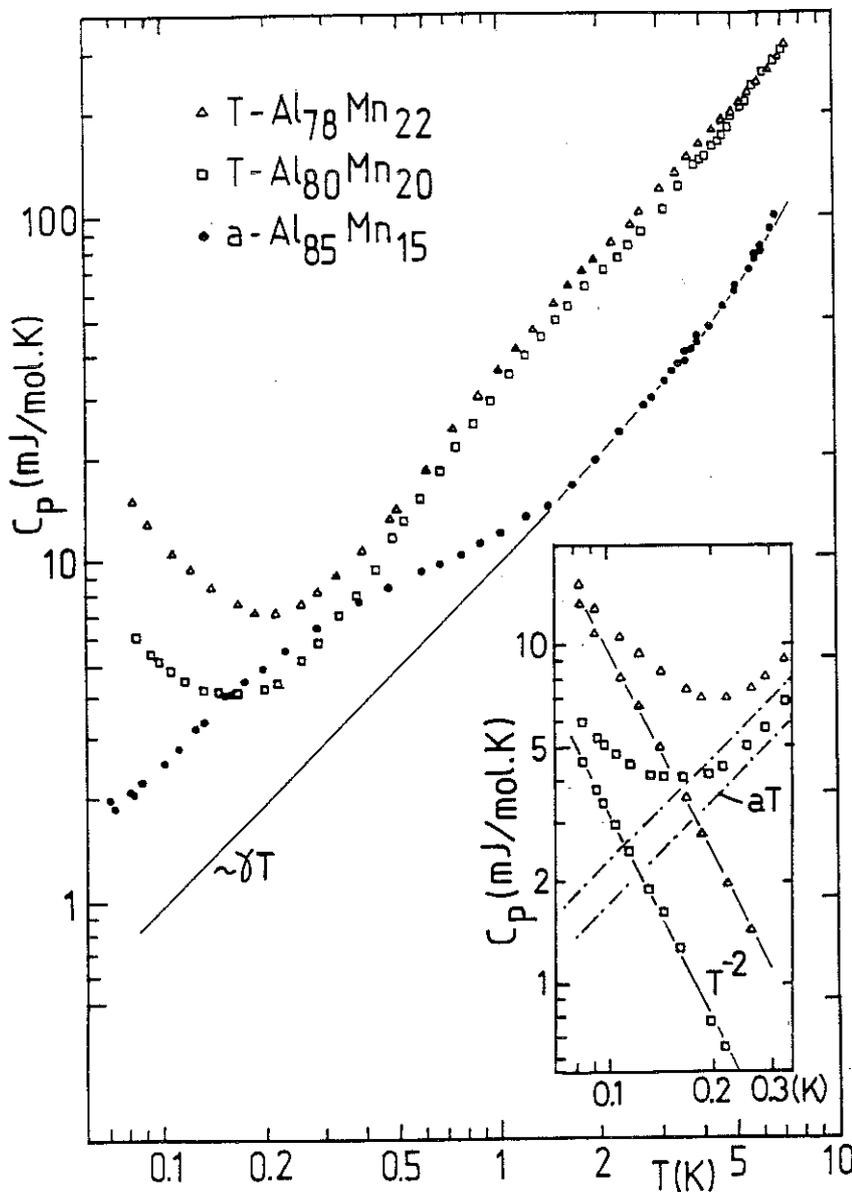
En dessous de 0.3 K, on observe une remontée vers les basses températures, cette remontée en T^{-2} est caractéristique d'une contribution magnétique hyperfine. *Dans ce domaine de températures*, on peut écrire C_p comme la somme de trois contributions (la contribution des phonons βT^3 dominante à hautes températures est négligeable dans cette gamme de températures) :

$$T < 0.3 \text{ K} \quad C_p = C_N T^{-2} + \gamma T + C_m(T)$$

- $C_N T^{-2}$ est le terme hyperfin qui indique l'existence d'une contribution magnétique hyperfine du noyau des atomes de Mn.
- γT correspond à la partie électronique.
- $C_m(T)$ est la contribution magnétique, elle permet de déterminer la nature des interactions entre les spins.

En dessous de 0.3 K, C_p suit très précisément une loi : $C_p = AT + C_N T^{-2}$.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons surtout à l'analyse des termes magnétiques. D'abord $C_N T^{-2}$ pour essayer d'évaluer le nombre d'atomes réellement magnétiques dans la phase *décagonale* ($T-AlMn$), ensuite $C_m(T)$ pour comprendre la nature des interactions magnétiques. Puis le terme AT qui suggère que $C_m(T)$ est linéaire en T .



Chaleur spécifique C_p en fonction de la température T dans un diagramme log-log pour trois échantillons deux de phase T étudiés dans ce chapitre et un amorphe.

En encart est représentée la décomposition en dessous de 0.3 K permettant d'accéder au terme hyperfin.

C - I - 1) Analyse du terme hyperfin $C_N T^{-2}$

Avant de commencer l'analyse du terme hyperfin nous voulons rappeler la définition du champ hyperfin H_h puisqu'il figure dans l'expression de C_N .

$$C_N \sim N_a H_h^2$$

où H_h est le champ hyperfin vu par le noyau pour un atome donné et N_a le nombre total d'atomes magnétiques.

i) Champ hyperfin H_h : Cas du Mn dans un système dilué

L'essentiel des atomes de manganèse sont des ^{55}Mn dont le noyau possède un spin nucléaire de moment μ_n . Celui-ci sera fortement polarisé par le spin d'un électron venant au contact du noyau (interaction de contact) ce qui donne lieu à l'équivalent d'un champ sur le noyau, la direction de ce champ est imposée par celle du spin de l'électron. Seuls les électrons s ont une probabilité de présence non nulle sur le noyau et le champ produit correspondant est, en *moyenne* dans le temps, considérable [4] :

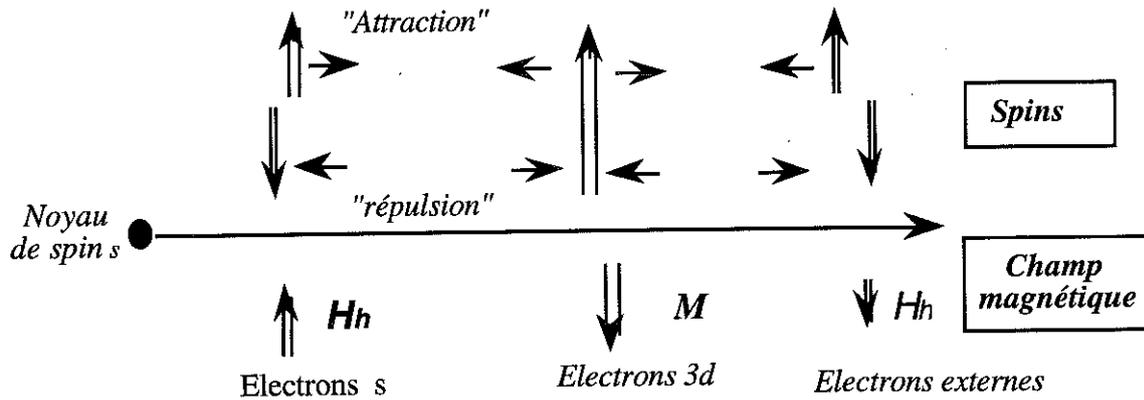
2.50 10^5 Teslas par électron $1s \uparrow$

2.26 10^4 Teslas par électron $2s \uparrow$

3.10 10^4 Teslas par électron $3s \uparrow$

Le champ H_h sur le noyau est alors la somme de toutes les contributions dues aux électrons $s \uparrow$ et \downarrow .

Dans le cas de couches pleines d'électrons s , le *champ hyperfin total est à priori nul car il y a autant d'électrons s de spins \uparrow que de spins \downarrow* . Cependant, si l'atome de manganèse est porteur d'un spin électronique celui-ci est dû à des électrons d en couche *incomplète*. La présence des électrons d va modifier la probabilité de présence des électrons s sur le noyau : quand un électron s se trouve au voisinage d'un électron d et si son spin est antiparallèle au spin de l'électron d , alors il est plus repoussé par l'électron d (et donc vers le noyau pour les électrons $1s$ et $2s$) que s'il est de spin parallèle. Cet effet rend la probabilité de présence des électrons s sur le noyau *asymétrique*, donc le champ hyperfin total résultant H_h est non nul : ce champ est négatif.



Ceci semble contraire au principe de Pauli. En fait, si 2 électrons sont de spin opposé, ils vont pouvoir être plus proches par le principe de Pauli et se repousseront donc violemment par répulsion coulombienne [4].

Considérons le cas où la couche d contient N_d électrons de spin S , le spin total de l'atome est alors égal à $S_a = S N_d$ d'où le champ hyperfin résultant :

$$H_{h/atome} = A S_a$$

Ce champ H_h va donc créer au niveau du noyau de moment μ_n une aimantation non nulle qui s'écrira pour un noyau donné :

$$M_{noy} = \mu_n B_s \left(\frac{\mu_n H_h}{k T} \right)$$

Pour $\mu_n H_h \ll k T$, on obtient :

$$M_{noy} = \mu_n^2 \left(\frac{H_h}{3 k T} \right)$$

Cette condition est réalisée pour $T > 70 \text{ mK}$ car ici, si H_h est grand (7 Tesla par électron d), comme μ_n est très petit alors $\mu_n H_h \ll kT$.

La chaleur spécifique hyperfine est obtenue par $\partial E_{mag}/\partial T$ où E_{mag} est l'énergie magnétique hyperfine donnée par $E_{mag} = - M_{noy} H_h = - \mu_n^2 H_h^2 / 3kT$, d'où l'expression suivante :

$$C_{p \text{ hyperfin}} = \left(\frac{A^2 S_a^2 \mu_n^2}{3k} \right) T^{-2} = C_N T^{-2} \quad \text{Par atome}$$

Pour N_a atomes et en posant $A' = \left(\frac{A^2 \mu_n^2}{3k} \right)$, on obtient :

$$C_N = A'(N_a S_a^2) \quad \text{Pour } N_a \text{ atomes}$$

Puisque la valeur de la constante A' est connue, C_N permet donc de mesurer le produit $N_a S_a^2$ qui correspond à la *totalité des atomes magnétiques*.

ii) Dans la phase décagonale T- $AlMn$

Dans l'analyse précédente nous n'avons pas tenu compte des autres contributions qui peuvent être également présentes dans l'expression du terme hyperfin de la chaleur spécifique telles que par exemple : *l'interaction dipolaire (Mn, Mn)* dans le cas de petits clusters, ou les *interactions orbitales électroniques (Mn, Al)*. Elles sont en général négligeables comme dans le cas de CuMn cristallin.

Dans la phase décagonale T- $AlMn$ nous supposons que le terme hyperfin ne dépend pas de l'environnement atomique de l'atome de manganèse (de spin S_a) mais seulement de son état magnétique et que le rapport $\frac{H_h}{S_a}$ dans *T- $AlMn$* prend la même valeur que dans les alliages dilués cristallins où tous les *Mn* sont magnétiques (CuMn, AgMn), c'est à dire environ 7 Tesla / μ_B . Ceci permet donc de connaître la valeur de A' donc de déterminer le produit $N_a S_a^2$ dans cette phase.

Ainsi on ne dispose que d'une seule donnée $N_a S_a^2$, ce qui empêche de déterminer séparément le nombre d'atomes magnétiques N_a et leur spin S_a . Néanmoins nous pouvons comparer les produits ($N_a S_a^2$) : celui mesuré dans la phase *T- $AlMn$* et celui calculé en supposant que tous les *Mn* (N_T au total) sont magnétiques avec *un spin 5/2* ($N_a = N_T$ et $S_a = 5/2$) comme pour le CuMn cristallin par exemple, on trouve:

$$\frac{N_a S_a^2}{N_T (5/2)^2} \approx 1 \% \ll 1$$

On constate que ce rapport est très petit devant 1, dans ce cas deux hypothèses sont possibles:

Hypothèse 1 : Tous les atomes de *Mn* dans *T-AlMn* sont magnétiques, $N_a = N_T$, et portent un moment $\mu_a = g S_a \mu_B < 0.5 \mu_B$

Hypothèse 2 : La valeur du spin S_a , dans la phase décagonale, est égale à la valeur du spin du *Mn* dans *CuMn* ($S_a = 4/2$ ou $5/2$), alors le nombre d'atomes magnétiques est de l'ordre de 10^{-2} du nombre total des *Mn* :
 $N_a = 10^{-2} N_T$

C - I - 2) Analyse de la contribution magnétique $C_m(T)$

Comme il est noté dans l'article qui suit (page 111), $C_m(T)$ suit un comportement linéaire en température : $C_m(T) = B T$ pour $0.08 K < T < 0.3 K$. Le coefficient B déduit de l'expérience est du même ordre de grandeur pour nos deux échantillons qui ont des valeurs de $N_a S_a^2$ très différentes. Le même résultat est obtenu pour deux compositions de la phase amorphe *a-Al₈₅Mn₁₅* et *a-Al_{82.7}Mn_{17.3}* (voir article). On peut donc conclure que B est constant et que par conséquent $C_m(T)$ est indépendant de la concentration en spins. Ceci implique que l'interaction moyenne entre spins $\langle J_{ij} \rangle$ est proportionnelle à la concentration en spins du système, c'est la loi donnée par des interactions en $\frac{1}{r^3}$ (voir annexe A).

La non dépendance de $C_m(T)$ en concentration en spins est une évidence que les interactions entre les entités magnétiques sont du type RKKY.

C - II. SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

C - II - 1) *Température du Maximum*

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative $\chi_{a.c}$ à 22 Hz, en fonction de la température de deux échantillons $T-Al_{80}Mn_{20}$ (de 3.8 K à 135 K) et $T-Al_{78}Mn_{22}$ (de 4 K à 130 K). Nous avons pris le soin de mesurer la contribution du porte-échantillon, négligeable dans ce cas, avant de mettre l'échantillon. Cette précaution supplémentaire est nécessaire dans le cas d'un changement du tube porte-échantillon. La précision de nos mesures est meilleure que 10^{-3} .

Sur la figure 2 nous avons porté nos mesures pour les deux concentrations en fonction de la température. On observe un pic caractéristique à basse température, la température T_m de ce maximum est : $T_m = (6.25 \pm 0.05) K$ pour $T-Al_{78}Mn_{22}$ et $T_m = (4.2 \pm 0.1) K$ pour $T-Al_{80}Mn_{20}$.

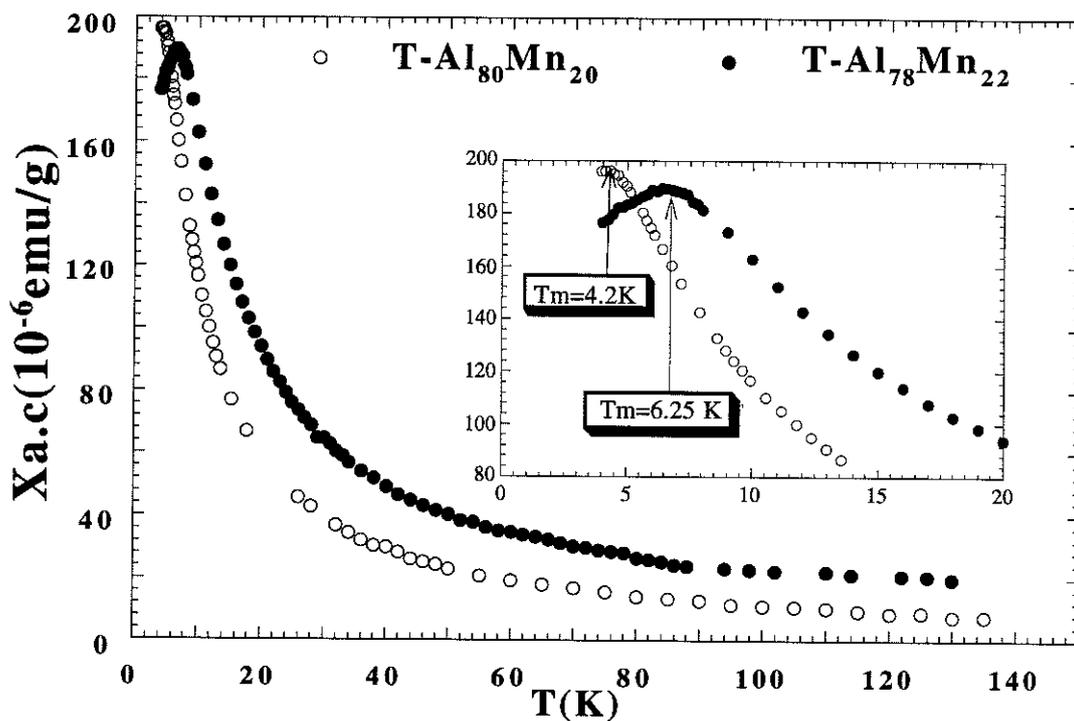


Figure 2 : Variation de la susceptibilité alternative à 22 Hz en fonction de la température pour $T-Al_{78}Mn_{22}$ et $T-Al_{80}Mn_{20}$

Dans l'article (paragraphe F), en portant T_m en fonction de C_N , nous avons montré que la température du maximum de la susceptibilité alternative est proportionnelle à $N_a S^2$. Ce résultat est une caractéristique des interactions **RKKY**.

C - II - 2) Loi de Curie

Nous avons analysé nos mesures réalisées à 22 Hz à l'aide d'une loi de Curie pour les deux composés $T-Al_{78}Mn_{22}$ et $T-Al_{80}Mn_{20}$. Dans le domaine des températures comprises entre 1.7 Tm et 3.2 Tm nous trouvons :

$$\chi_{a.c.} = \chi_0 + \frac{C}{T}$$

où χ_0 est le terme non magnétique et C la constante de Curie.

Par analogie avec un paramagnétique on peut écrire que $C = \frac{N_e \mu^2}{3k}$ où N_e est le nombre d'entités magnétiques de moment $\mu_e = gS_e\mu_B$. La constante C permet donc de mesurer le produit ($N_e S_e^2$) :

$$C = \frac{(g\mu_B)^2}{3k} (N_e S_e^2)$$

En fait, le système présente une transition verre de spin (voir page 78 et 80). La constante de Curie est voisine de celle d'un paramagnétique, mais en tenant compte que même à 3 Tm, il existe des corrélations magnétiques entre spins. Ceci empêche de prendre un modèle simple de paramagnétique sans interactions ($C \sim S(S+1)$). C'est pourquoi nous avons pris : $C \sim S^2$. Dans le cas de fortes valeurs du spin, les deux types d'analyse donnent des valeurs proches de NS^2 .

La valeur de C que nous avons déduite est beaucoup plus faible que celle calculée avec tous les atomes de Mn magnétiques et portant un moment magnétique de $5 \mu_B$. On pourrait penser qu'une si faible constante de Curie est due au fait que dans la phase $T-ALMn$ il existe des couplages entre les Mn tels que les mesures d'aimantation ne rendent pas forcément compte de la présence de tous les atomes magnétiques : par exemple, des paires antiferromagnétiques ont un moment résultant nul. Par contre, les atomes constituant ces paires contribuent à la chaleur spécifique hyperfine qui, elle, est indépendante du couplage.

La valeur du produit $N_e \mu_e^2$, déduite de la constante de Curie C (où N_e est le nombre d'entités magnétiques), est du même ordre de grandeur que celle du produit $N_a \mu_a^2$ (où N_a est le nombre d'atomes magnétiques) que nous avons déterminé à partir du terme hyperfin ($C_m(T) \approx N_a S_a^2$) de la chaleur spécifique. Comme ce dernier terme tient compte de tous les atomes de manganèse magnétiques quelque soit leur couplage, nous pouvons conclure **que la constante de Curie est due à la contribution de tous les Mn magnétiques. Il n'y a donc pas de Mn fortement couplés antiferromagnétiquement et donc non mesurables en aimantation à basse température.**

$$N_a S_e^2 \approx N_e S_a^2$$

C - II - 3) Dépendance en fréquence de la température du maximum T_m

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative $\chi_{a.c.}$ de l'échantillon $T-Al_{78}Mn_{22}$ pour deux fréquences 22 Hz et 240 Hz (un facteur de l'ordre de 10) de $T = 3 K$ à $T = 130 K$. Nos mesures doivent être faites à mieux que 10^{-3} pour distinguer entre les valeurs obtenues à 22 Hz et celles à 240 Hz puisque l'écart est très faible. Pour les deux fréquences étudiées, les variations de la susceptibilité en fonction de la température et en fonction de $1/T$ sont représentées sur les figures 3 et 4 respectivement.

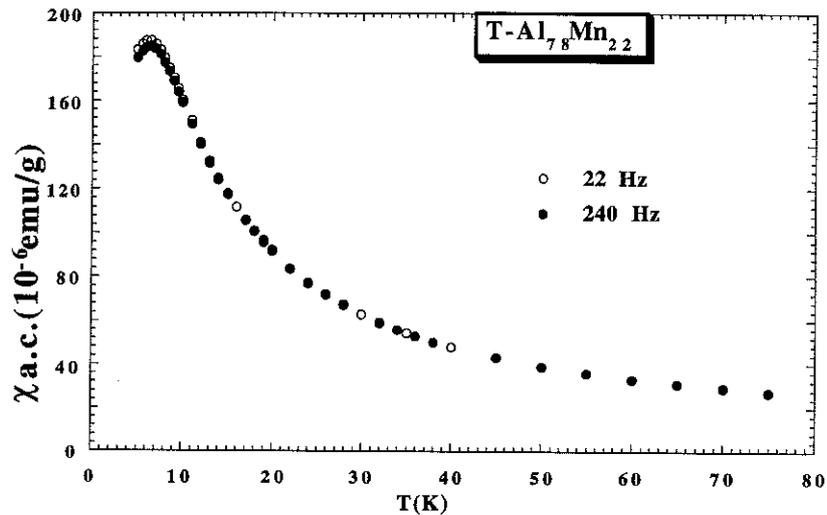


Figure 3 : Variations de $\chi_{a.c.}$ en fonction de la température pour deux valeurs de la fréquence

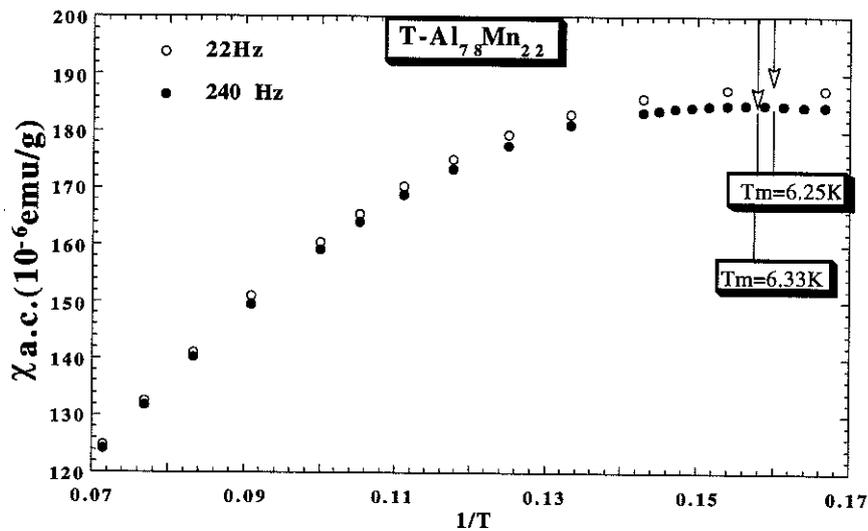


Figure 4 : Températures du pic de $\chi_{a.c.}$ pour les deux valeurs de la fréquence

La Figure 3 montre que la température du maximum (T_m) ne varie pas beaucoup avec la fréquence puisque $T_m(22 \text{ Hz}) = 6.25 \text{ K}$ et $T_m(240 \text{ Hz}) = 6.33 \text{ K}$, la valeur de T_m est déterminée à 0.01 K près. La faible dépendance en fréquence de T_m suggère que T_m n'obéit pas à une loi d'Arrhénius ($T_m \pm \log(\omega \tau_0)$ avec $\tau_0 = 10^{-12} \text{ s}$ [7-8] mais plutôt à une loi de Fulsher $\omega = \omega_0 \exp(-E/(T-T_f))$ [7,9], ou mieux à une loi de dynamique critique $\omega = \omega_0 ((T-T_c)/T)^{z\nu}$ [5,6,8] ce qui trancherait en faveur d'une transition de phase.

La valeur du maximum de $\chi_{a.c.}$ ($\chi_{a.c.max} = \chi_{a.c.}(T_m)$) est pratiquement la même pour les deux échantillons où la concentration varie de 20 à 22 at.% Mn. En effet $\chi_{a.c.max}$ est proportionnel au rapport (C_{spin}/T_m) qui est constant puisque C et T_m sont proportionnels à $N_e S_e^2$ (où N_e et S_e sont le nombre et le spin des entités magnétiques). Ceci est une autre signature du couplage RKKY (voir annexe A).

C - II - 4) Nature des interactions entre Mn dans T-AlMn

- La non dépendance de la concentration en spins : i) de la contribution magnétique $C_m(T)$ et ii) de la valeur du maximum de la susceptibilité alternative.
- Le comportement de la température du pic (T_m proportionnel à la concentration en spins).

montrent que les interactions entre les spins sont du type RKKY. D'autre part la variation en fréquence de T_m semble suggérer une transition de phase à basse température dans ce système.

La nature des interactions et la faible dépendance en fréquence du maximum de la susceptibilité alternative nous encouragent à analyser le comportement de l'aimantation M en terme d'approche à une transition de phase en venant des hautes températures. C'est ce que nous allons essayer de faire dans la suite, et plus précisément en déterminant la dépendance en température des termes non linéaires dans le développement de M pour déterminer la nature de la transition.

C - III. AIMANTATION BAS CHAMPS - TRANSITION VERRE DE SPINS

a) Conditions expérimentales

Les mesures d'aimantation ont été faites grâce à un appareil conçu par J.C.Martinez et J.J.Préjean pour caractériser des échantillons supraconducteurs de petits volume à partir des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative [10]. Cet appareil est équipé d'une bobine supraconductrice pouvant fournir des champs jusqu'à 8 *Teslas*. La précision des mesures d'aimantation est de l'ordre de 10^{-7} *emu* à bas champ et de 10^{-6} *emu* pour des champs de l'ordre du Tesla.

La régulation en température à bas champ se fait à l'aide de thermomètres résistifs : une résistance de germanium entre 4.2 K et 25 K et une résistance de platine pour les températures $T > 25$ K. Pour des champs de l'ordre du Tesla où la magnétorésistance des thermomètres n'est plus négligeable, la régulation en température utilise une référence capacitive car indépendante du champ. Nous pouvons réguler aisément dans la gamme de températures - 6 K à 150 K -.

b) Mesures

Nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ du composé $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ dans des champs statiques H variant de 0 Oe à 1 kOe. La figure 5 montre l'ensemble de nos points en fonction du champ pour des températures comprises entre 7.3 K et 40 K.

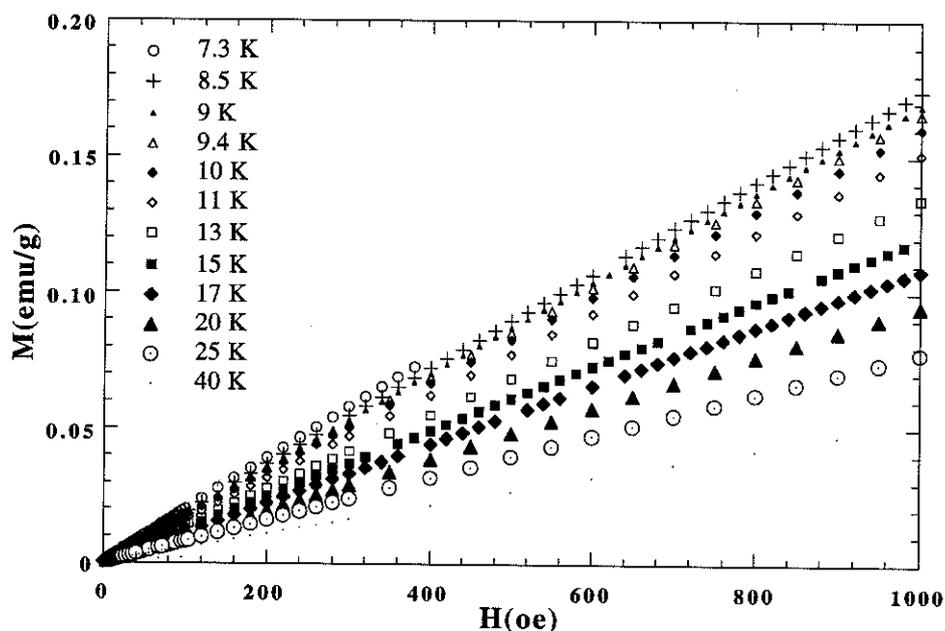


Figure 5: Variation de l'aimantation de $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ en fonction du champ à différentes températures

Les mesures effectuées à très bas champ ($H < 100$ Oe) sont très délicates à cause de la faible valeur du signal, et, en dessous de 40 Oe, les mesures doivent être contrôlées soigneusement semi manuellement.

c) Analyse des données

i) Susceptibilité linéaire : $\chi_{d.c.}$

Pour chaque température, nous avons porté M en fonction de H , nous obtenons à l'origine une droite de pente $\chi_{d.c.}$: $M = \chi_{d.c.} H$. Aux températures ($T < 12$ K) nous avons défini assez précisément (mieux que le pourcent) la valeur de la pente entre 40 Oe et 100 Oe. En dessous de 40 Oe, l'aimantation est trop faible et le rapport signal sur bruit se dégrade nous empêchant ainsi une détermination précise de $\chi_{d.c.}$. Au dessus de 12 K, M est linéaire plus loin en H , la détermination de la pente (M/H) devient alors plus aisée.

Nous avons représenté sur la *figure 6* l'ensemble de nos points $\chi_{d.c.}$, nous y avons rajouté nos mesures effectuées en alternatif ($\chi_{a.c.}$ à 22 Hz). Nous avons porté nos points en fonction de $1/T$ et non en fonction de T pour dilater l'échelle aux basses températures afin de mieux localiser la température à laquelle les effets de fréquence commencent à apparaître.

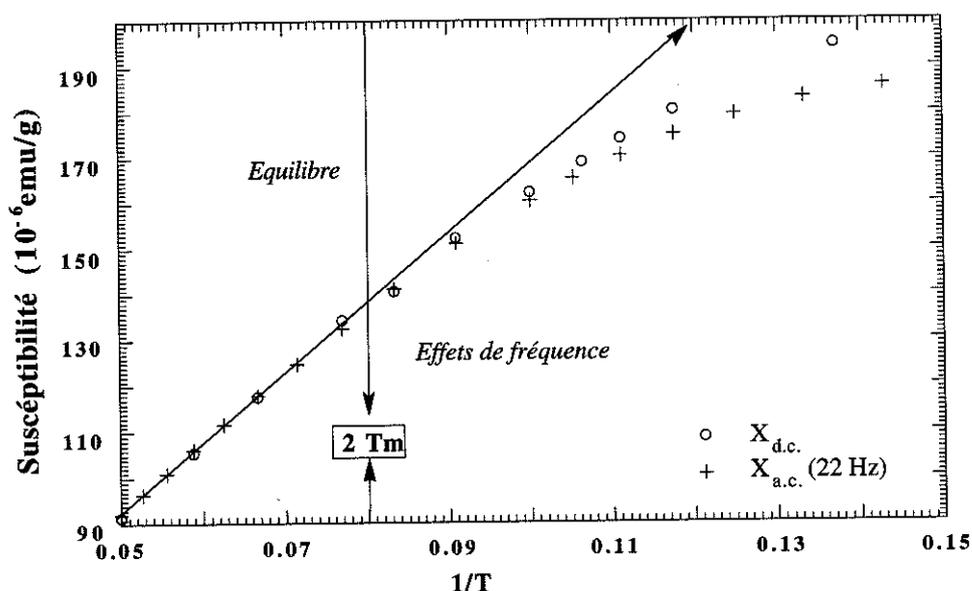


Figure 6 : Susceptibilité $\chi_{d.c.}$ et $\chi_{a.c.}$ (22 Hz) en fonction de $1/T$

On constate que la courbe $\chi_{d.c.}$ (mesures statiques) et la courbe $\chi_{a.c.}$ (à 22 Hz) s'écartent du comportement linéaire en $1/T$, observé à $T > 2 T_m$, pratiquement à la même température $T = 2 T_m$. Pour ce qui est de $\chi_{d.c.}$, ceci peut soit provenir d'une *sous-estimation de la valeur de la pente* $(dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ pour $T < 12 K$ (les courbures dues aux termes non linéaires de l'aimantation prennent beaucoup d'importance à T décroissant notamment si on s'approche d'une transition verre de spins) soit être la signature d'un *changement de régime* ?

ii) Analyse des termes non linéaires de l'aimantation

Nous avons essayé d'analyser l'aimantation dans le développement suivant en puissance impaires de (H/T) [5,6,7]:

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T} - A_3(T) \left(\frac{\mu_B H}{kT} \right)^2 \frac{1}{T} + A_5(T) \left(\frac{\mu_B H}{kT} \right)^4 \frac{1}{T} - \dots$$

Nous n'avons pas pu déterminer avec précision la dépendance en température des termes non linéaires $A_3(T)$ et $A_5(T)$ pour déduire les exposants critiques correspondants (γ et β) c'est-à-dire :

$$A_3(T) \approx t^{-\gamma} \quad A_5(T) \approx t^{-(\gamma+\beta)} \quad \text{où } t = \frac{T-T_c}{T}$$

En effet la détermination des termes non linéaires est très délicate : pour calculer le terme d'ordre 3 (A_3) par exemple, il faut (pour une température T donnée) le définir dans la zone des champs telle que les déviations de l'aimantation par rapport au comportement linéaire $\frac{C}{T} H$ n'excèdent pas le pour-cent [6], ce qui correspond à des champs relativement faibles et à des valeurs de l'aimantation mesurées à mieux que 10^{-3} (nous n'obtenons pas une telle précision pour des champs inférieurs à 100 Oe). Néanmoins nous avons observé d'une façon qualitative que $A_3(T)$ varie avec la température, cette variation est d'autant plus importante que l'on s'approche de T_m .

iii) Loi d'échelle

Nous avons ensuite essayé de porter l'ensemble de nos points, obtenus pour $7.3 K < T < 25 K$ et $H < 1 kOe$, dans un diagramme correspondant à la loi d'échelle $M' = F(x)$ avec $x = t^{(\gamma+\beta)} \left(\frac{H}{T} \right)^2$:

$$M'(H,T) = (\chi_{d.c.} H - M(H,T)) t^{-(\gamma+3\beta)/2} = F \left(t^{-(\gamma+\beta)} \left(\frac{H}{T} \right)^2 \right)$$

En effet, dans cette méthode, on prend en compte des données obtenues en champ déjà important (où M contient des termes d'ordre bien supérieur à H^5), donc où l'aimantation est plus forte c'est à dire où la précision relative est meilleure.

Nous avons préféré porter nos points en fonction de \sqrt{x} (figure 7) c'est à dire suivant la loi $M' = G(\sqrt{x})$ pour mettre en évidence le comportement en H à bas champ. Nous avons inséré dans la même figure le diagramme M' en fonction de x . Pour des valeurs précises de γ , β et T_c , tous les points doivent se regrouper sur une même courbe et ceci dans une zone de températures assez large comme il a été montré dans des verres de spins métalliques et isolants.

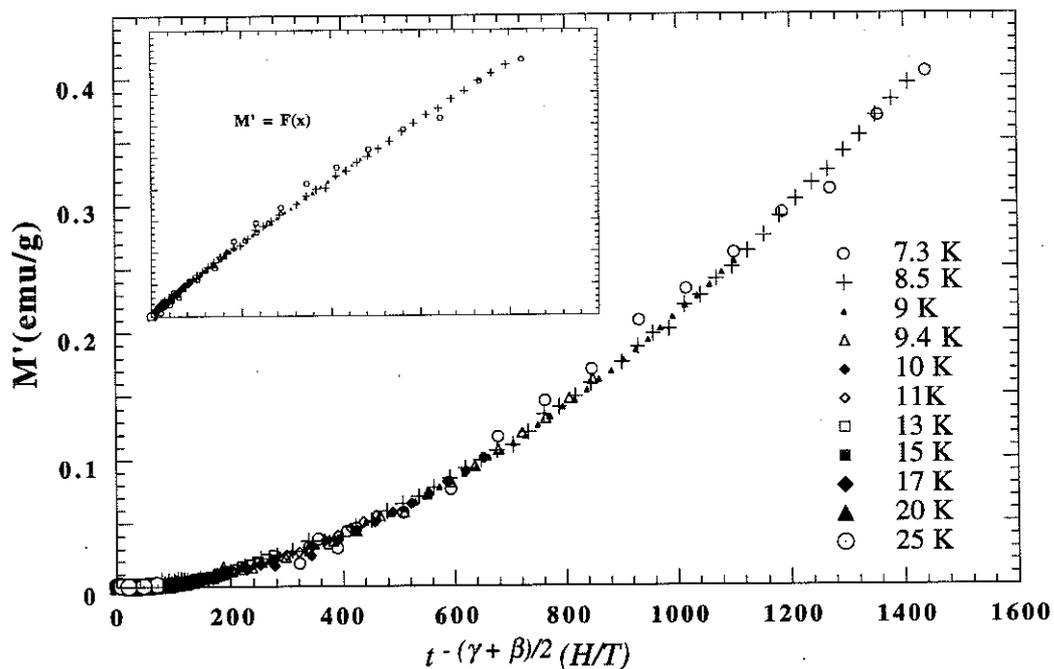


Figure 7 : Loi d'échelle pour $\gamma = 3.3$, $\beta = 1$ et $T_c = 5.82$ K avec $t = T/(T-T_c)$

Nos températures de travail sont comprises entre 7.3 K et 25 K soit entre $1.17 T_m$ et $4 T_m$ ($T_m = 6.25$ K à 22 Hz). A priori T_c est inférieure à T_m , le pic de susceptibilité alternative étant dû à un effet de ralentissement critique quand on approche la transition en venant des hautes températures. Les études précédentes sur les verres de spins classiques nous donnent une idée de la valeur de T_c : elle doit être de l'ordre de $T_m/1.05$ à $T_m/1.1$ pour T_m déterminée à 20 Hz. Ceci nous aide à déterminer les paramètres pour obtenir le meilleur recouvrement sur une courbe unique.

Enfin nous l'obtenons, pour : $\gamma = 3.3$, $\beta = 1$ et $T_c = 5.82$ K = $\frac{T_m(22\text{Hz})}{1.074}$.
Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour décrire les lois d'échelle dans un système *verre de spins* présentant une transition à 3 dimensions [5,6,7,11].

D. EFFET HALL

D - I. RESISTIVITE DE HALL ET AIMANTATION

Les mesures de la *résistivité de Hall* ont été réalisées au LEPES par A. Gozlan et C. Berger. Ils déduisent la valeur de la *résistivité* ρ_H à partir de la mesure de la *tension de Hall* (mesurée en courant alternatif pour éviter les effets thermoélectriques). Leur appareil permet de mesurer des tensions de Hall très faibles (V_H de l'ordre de $10 \mu V$).

Les rubans ont une forme *parallépipédique*, dans cette géométrie la résistivité de Hall est déduite de la tension de Hall par la formule:

$$\rho_H = \frac{V_H}{I} d$$

où d est l'épaisseur du ruban et I le courant qui le traverse

Les mesures [1] de ρ_H ont été faites pour les deux composés $T-Al_{80}Mn_{20}$ et $T-Al_{78}Mn_{22}$ dans des champs statiques allant jusqu'à 8 *Teslas* et dans une large gamme de températures de 0.5 K à 110 K. Pour l'échantillon T-Al78Mn22, nous avons effectué les mesures d'aimantation dans les *mêmes valeurs de champ* pour 4 valeurs de la température : 6.5 K ; 20 K ; 40 K et 110 K.

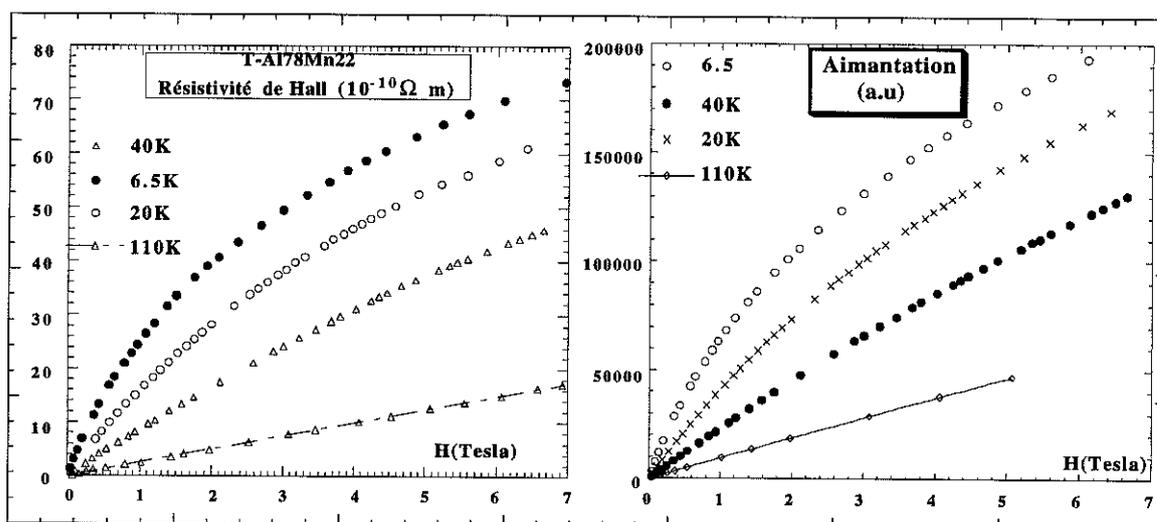


Figure 8 : Variation en fonction du champ de la résistivité de Hall et de l'aimantation mesurées aux mêmes valeurs de la température

La figure 8 montre que, pour les hautes températures, l'aimantation est linéaire avec le champ dans la limite des champs appliqués ($H < 8$ *Teslas*). En diminuant la température, on voit apparaître des courbures qui deviennent de plus en plus importantes à plus basses températures et ce dès les bas champs.

On constate que la résistivité de Hall et l'aimantation présentent un comportement similaire en champ et en température, semblant suivre une relation linéaire entre elles du type :

$$\rho_H = R_0 H + 4 \pi R_S M \quad (1)$$

Nous allons donc analyser nos résultats pour vérifier la validité de cette hypothèse.

D - II . ANALYSE DES RESULTATS.

a) Détermination de R_0 et de R_S

Pour déterminer à la fois R_0 et R_S , nous avons porté nos résultats dans un diagramme $\frac{\rho_H}{H}$ vs $\frac{M}{H}$. La figure 9 montre l'ensemble des mesures pour les trois températures étudiées.

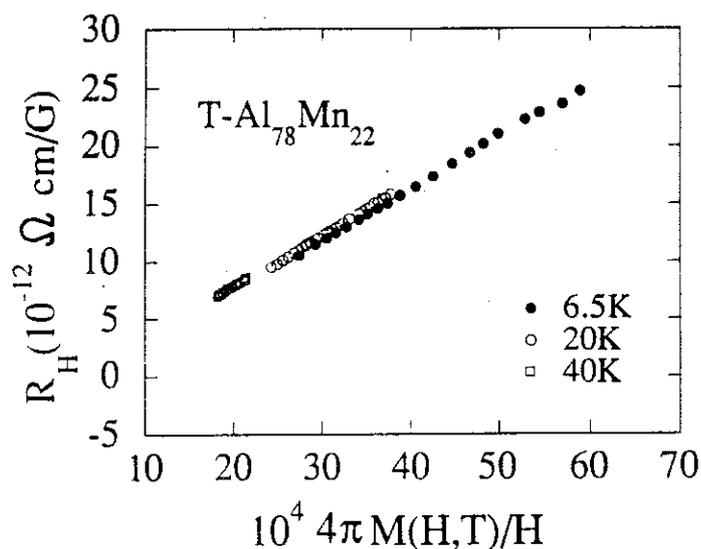


Figure 9 : Variations de (ρ_H/H) en fonction de (M/H) pour $0 < H < 7$ *Teslas*

Ce sont nos résultats obtenus à la plus basse température utilisée (6.5 K) qui sont les plus significatifs pour affirmer la dépendance linéaire en M de ρ . C'est en effet à 6.5 K que l'on a la plus grande gamme des valeurs de $\frac{\rho_H}{H}$ et de $\frac{M}{H}$, puisque c'est à basse température que l'on observe des courbures importantes de $M(H)$ et $\rho_H(H)$. Par contre, à haute température, $\frac{\rho_H}{H}$ et $\frac{M}{H}$ sont quasiment constants ce qui restreint leurs variations. Les points s'alignant sur une droite, on conclut à la validité de notre hypothèse de départ puisque d'après l'expression (1) on obtient la formule suivante:

$$\boxed{\frac{\rho_H}{H} = R_0 + 4 \pi R_S \frac{M}{H} \quad (2)}$$

On déduit les valeurs de R_S et de R_0 à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine où :

R_0 est le coefficient de *Hall normal* dû tout simplement à la force de Lorentz et qui renseigne sur la nature et le nombre de porteurs

R_S , appelé coefficient de *Hall extraordinaire ou anormal*, est d'origine purement magnétique

Dans ce qui suit nous voulons surtout insister sur les difficultés rencontrées lorsque nous avons voulu *étendre notre analyse dans un domaine plus vaste en températures et dans des champs faibles* c'est à dire la comparaison entre ρ_H/H et M/H à bas champs ($H < 0.4\text{Tesla}$).

Dans cette zone de bas champs, on définit le coefficient de Hall R_H par la relation :

$$R_H = \left(\frac{d\rho_H}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$$

Pour obtenir ce coefficient, il faut donc déterminer les pentes initiales $d(\rho_H)/dH$ et dM/dH d'une façon très précise pour une comparaison quantitative.

Dans notre analyse bas champs, nous avons constaté que cette comparaison à partir des pentes initiales est :

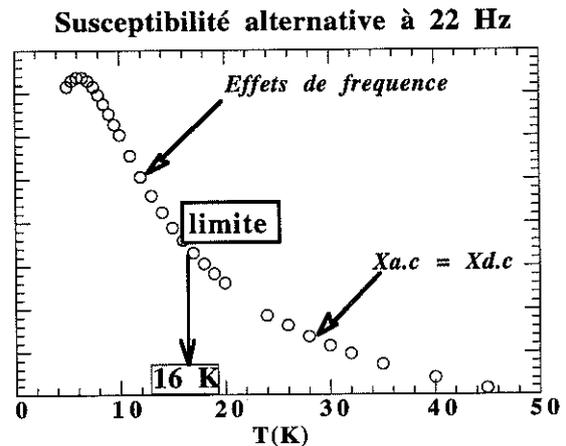
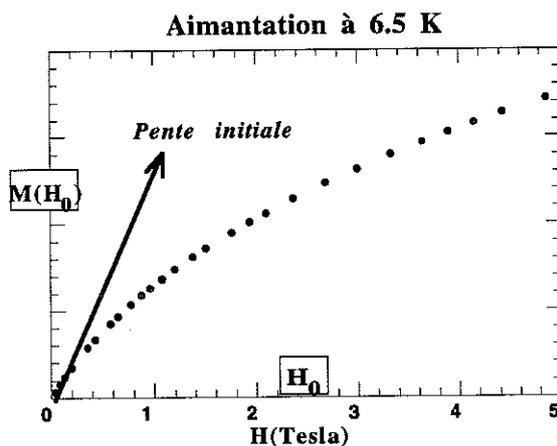
i) *Aisée* dans le domaine des hautes températures (*au dessus de $T = 16\text{ K}$*) à cause de la variation linéaire en champ de ρ_H et de M dans le domaine des bas champs donc :

$$\frac{d\rho_H}{dH} = \frac{\rho_H}{H} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dH} = \frac{M}{H} = \chi_{d.c.}$$

D'autre part $\chi_{d.c.} = \chi_{a.c.}$ dans ce domaine de température (voir *figure 8*), et nous avons une excellente précision dans nos résultats $\chi_{a.c.}$.

ii) *En dessous de cette température* (voir *figure ci-dessous*) :

- Les courbures commencent à être importantes dès les bas champs et l'on ne peut plus déterminer d'une façon précise la pente initiale $\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$. Pratiquement, on n'a pas une précision suffisante pour déterminer $\chi_{d.c.}$ et R_H en dessous de 16K
- De plus, même si nous pouvions estimer précisément R_H en dessous de 16 K, nous ne pourrions pas les comparer à nos mesures précises de $\chi_{a.c.}$ en dessous de 12K à cause des effets de fréquence qui nous empêchent de confondre $\chi_{d.c.}$ et $\chi_{a.c.}$ obtenu à 22 Hz à $T < 2T_m$.



Nous avons donc choisi de comparer dans la publication qui suit :

1 - Les valeurs de $(\rho_H)/H_0$ à celles de M/H_0 , mesurées dans le même champ statique H_0 pour toutes les températures de 6.5 K à 110 K, nous avons pris $H_0 = 0.39$ Tesla suffisamment grand pour avoir une bonne précision sur les mesures.

2 - $\frac{d\rho_H}{dH}$ à $\chi_{a.c}$ pour $T > 16$ K où il est facile de déterminer R_H avec précision et où on peut confondre $\chi_{d.c.}$ et $\chi_{a.c.}$.

E. ORIGINE DE L'EFFET HALL ANORMAL

E - I. INTRODUCTION

L'effet Hall anormal a été particulièrement étudié dans les systèmes ferromagnétiques et a été considéré comme une propriété mystérieuse des conducteurs magnétiques. Dans ces substances il existe même en l'absence du champ (dû à l'aimantation spontanée). Ce phénomène, d'origine magnétique, n'est pas propre aux ferromagnétiques il existe dans certaines substances présentant une aimantation. *Il est attribué à une diffusion oblique "skew scattering" des porteurs de charge par les impuretés magnétiques.* La résistivité de Hall anormale ρ_H qui en résulte est corrélée à l'aimantation [12]. Elle peut être exactement proportionnelle à l'aimantation des impuretés à tout champ, mais elle peut également dépendre du champ d'une façon complexe.

L'exemple du monocristal de Dysprosium est intéressant à rappeler puisque les résultats publiés [13] par Rhyne résument le comportement du coefficient de Hall anormal dans les trois états magnétiques [21] de ce matériau (ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique) suivant la loi phénoménologique :

$$\rho_H = R_0 + 4 \pi R_S M$$

De façon générale, il existe de nombreux cas où l'effet Hall anormal lié à l'aimantation est observé. Il n'y a pas d'explication unique pour l'ensemble des systèmes (terres rares, métaux de transition, alliages concentrés, alliages dilués), mais dans tous ces cas l'origine de cet effet est liée au couplage spin-orbite des électrons de conduction avec les impuretés. *Comme les quasicristaux à base de manganèse contiennent peu de Mn magnétiques, nous nous concentrons dans la suite sur le rappel des propriétés de matrices de métal normal contenant des impuretés de la série 3d et surtout le cas du manganèse.*

Dans les alliages magnétiques dilués où les impuretés magnétiques sont des métaux de transition, l'effet Hall anormal est causé par une diffusion latérale

"*skew scattering*" des porteurs de charges par les impuretés magnétiques comme pour les alliages AuFe et AuCr par exemple [14]. D'une façon générale l'existence du "skew scattering" semble être liée au caractère orbital de l'impureté magnétique qui constitue le centre diffuseur. C'est le cas pour PdCo et PdNi où *Ni* et *Co* portent un moment orbital dans le palladium, ceci se manifeste par une anisotropie magnéto-cristalline [15] et un effet Hall extraordinaire [16]. Le fer et le cobalt portent également un moment orbital dans PtFe et PtCo [17] alors que le Fe et le Mn ne portent qu'un moment de spin dans PdFe et PdMn [18]. Généralement, dans les alliages à base de Mn où le moment orbital est bloqué, on ne s'attend pas à des effets de skew scattering. C'est effectivement ce qu'on constate dans les systèmes (AgMn ; PdMn ; CuMn ; PtMn), où aucun effet Hall anormal n'est observé pour les alliages suffisamment dilués. Mais pour le système AuMn le skew scattering existe, il peut être due au couplage résonnant plus fort dans AuMn que dans les autres alliages à base de Mn ou bien des effets forts de spin-orbite dans la bande de conduction de l'or.

Alors que le skew scattering est négligeable dans le CuMn dilué, il apparaît en ajoutant des impuretés *non magnétiques I* [14]. Cet effet est d'autant plus marqué pour les impuretés non magnétiques *I* où le couplage spin-orbite des états d est important. La contribution à la résistivité de Hall anormale, dans ce cas, est due à une diffusion de *particules polarisées -les électrons de conduction - par des impuretés non polarisées -les impuretés non magnétiques -* (les électrons de conduction sont polarisés dans le sens où ils ont des vitesses différentes et transportent des courants différents), alors que le "skew scattering" habituel dans les alliages magnétiques correspond à une diffusion par des impuretés polarisées.

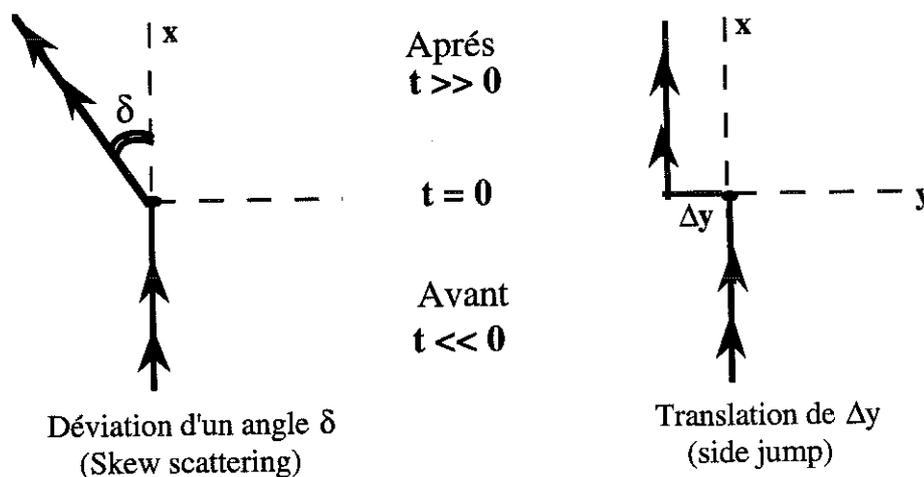
Le système CuMnI nous a paru particulièrement intéressant à cause de ses similitudes avec les phases *T-ALMn*. D'abord par le comportement magnétique qui est de même nature (transition verre de spin à basse température) ensuite par la présence à la fois d'impuretés magnétiques (Mn) et d'impuretés non polarisées dans les deux systèmes. Dans *T-ALMn*, nous pensons que ce sont les Mn non magnétiques qui pourraient jouer le rôle des impuretés non polarisées (*I*) dans CuMnI, et non les défauts inhérents à la préparation. En effet des résultats récents montrent un effet Hall anormal du même ordre de grandeur dans le système stable AlPdMn (réputé sans défauts observables par les techniques X). Evidemment, avec 20 % d'atomes de Mn non magnétiques dans *T-ALMn*, il ne s'agit plus d'impuretés très diluées. Mais nous allons néanmoins essayer de nous engager dans cette analogie entre *T-ALMn* et CuMnI. Avant de discuter celle-ci, il nous a paru nécessaire de rappeler quelques notions essentielles (diffusion asymétrique, couplage spin-orbite extrinsèque) dans le chapitre E II.

II - II. ORIGINE DE L'EFFET HALL ANORMAL

II - II - 1) Diffusion asymétrique

La résistivité de Hall varie avec le champ mais le champ n'est pas la cause principale de la contribution anormale, c'est une façon simple de rendre cette contribution anormale évidente sur le plan macroscopique. L'effet Hall anormal est induit par une diffusion asymétrique des électrons de conduction par des moments magnétiques localisés. Dans les substances magnétiques, la contribution anormale est basée sur le déplacement des porteurs de charges itinérants sous l'influence d'un champ électrique externe appliqué. Ces porteurs de charges interagissent d'une façon asymétrique avec les moments magnétiques des impuretés : le porteur de charge trouve qu'il lui est énergiquement plus favorable de passer d'un côté de l'impureté que de l'autre. Autrement dit, les probabilités de diffusion gauche-droite par rapport au centre diffuseur ne sont plus égales, la diffusion asymétrique est alors analysée en termes de probabilités de diffusion.

Le processus de diffusion asymétrique est vu soit comme une diffusion oblique (*skew scattering*) donnant lieu à une déviation d'un angle δ soit comme un déplacement transverse fini Δy (*Side-jump*) du porteur quand il passe à côté du centre diffuseur.



Mécanisme de diffusion asymétrique

Lors d'une diffusion asymétrique, le courant transporté par le porteur de charge est différent suivant que son spin est \uparrow ou \downarrow , ce qui donne lieu à deux courants différents (i^+ et i^-) et par conséquent à deux contributions distinctes ρ_H^+ et ρ_H^- à la résistivité de Hall. La résistivité de Hall anormale [12,14] est alors une combinaison de ρ_H^+ et ρ_H^- , cette combinaison dépendra du type de diffusion : on distinguera entre la diffusion asymétrique des électrons de conduction par une impureté magnétique (*cas classique*) et celle induite par la diffusion spin-orbite d'une impureté non magnétique dans une matrice magnétique (*comme dans le système CuMnI*).

Si toutes les théories s'accordent quand à la corrélation entre la diffusion asymétrique et l'existence d'un effet Hall anormal, des questions restent posées pour ce qui est de l'origine du mécanisme de diffusion. Il semble qu'il n'y a pas de loi universelle et que ce processus dépend de la substance magnétique en question et de la gamme de température étudiée. Mais ce qui est certain, c'est que le phénomène de diffusion asymétrique n'existe qu'en présence d'un couplage spin-orbite. Or il existe plusieurs types de couplage spin-orbite, nous citerons en particulier deux d'entre eux [21] susceptibles de rendre compte d'une diffusion asymétrique.

\mathbb{E} - II - 2) Couplage spin-orbite

a) Interaction spin-orbite intrinsèque :

C'est l'interaction usuelle d'origine relativiste : dans le système de coordonnées lié à l'électron de valence, il existe un champ magnétique agissant sur l'électron dû au mouvement orbital apparent de l'électron autour du noyau. Le moment orbital et le moment de spin donnent (tous les deux) lieu à un champ magnétique sur l'électron, il en résulte une interaction de couplage entre le moment orbital angulaire et le moment de spin de l'électron. Cette *interaction intrinsèque favorise un alignement antiparallèle du moment angulaire orbital avec le spin*. Elle est définie pour une orbitale spécifique et c'est une *interaction entre l'électron et son propre ion*.

b) Couplage spin-orbite mixte (ou extrinsèque)

Les ions dans la substance sont supposés avoir un moment localisé dû à la couche d (ou f) incomplète, un électron s en mouvement subit une force due au champ magnétique produit par ces moments magnétiques localisés. Ce champ magnétique dérive d'un potentiel vecteur \vec{A} qui dépend de \vec{r} (vecteur position de l'électron) et du moment magnétique \vec{M} de l'ion :

$$\vec{A} = \frac{\vec{M} \wedge \vec{r}}{r^3}$$

Cette interaction entre le moment magnétique et l'électron s produit un terme complémentaire dans l'énergie d'échange qui se traduit par l'Hamiltonien :

$$H_{SO} = \frac{e}{mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}) = \frac{e}{mcr^3} \vec{M} \wedge \vec{L}$$

où $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ est le moment orbital de l'électron s de quantité de mouvement \vec{p} .

Ce terme (H_{SO}) est une fonction impaire de \vec{L} , il en résulte un changement de signe de H_{SO} quand le porteur de charges est dévié dans un sens plutôt que dans l'autre par rapport au plan formé par \vec{M} et la direction incidente de l'électron s. Ce couplage spin-orbite a été introduit par Voloshinki [19] et Maranzana [20] comme étant à l'origine de l'effet Hall anormal, il donne lieu à une diffusion asymétrique des électrons de conduction qui sont les porteurs de charge dans ce modèle (temporairement localisés à la limite de l'ion). C'est un couplage mixte dans le sens où le couplage spin-orbite intrinsèque précédemment décrit est, lui, défini pour une orbite donnée.

" Une image physique de cette interaction serait d'imaginer, par exemple dans le modèle des liaisons fortes, l'électron itinérant décrire une orbite autour de l'ion durant le processus de diffusion. Le champ magnétique produit par cette circulation de courant pourrait interagir directement avec celui dû au moment localisé et produire un couplage entre le spin d (ou f) et l'orbite de l'électron itinérant s. Ceci est appelé couplage spin-orbite mixte ou extrinsèque par opposition au couplage spin-orbite intrinsèque qui est propre à l'orbitale atomique".

II - 3) Diffusion asymétrique et caractère orbital du centre diffuseur.

Une interaction d'échange classique entre le spin \vec{s} de l'électron de conduction et le moment angulaire \vec{J} localisé (électrons d ou f) du type :

$$H_{spins} = A \vec{s} \cdot \vec{J}$$

ne donne pas lieu à des effets de skew scattering [18].

Par contre quand les moments localisés ont un moment angulaire orbital, l'interaction d'échange n'est plus réduite à une simple interaction entre les spins mais elle inclut également des termes additionnels qui couplent le moment orbital de l'électron \vec{L} et le moment angulaire total \vec{J} (du type $\vec{J} \cdot \vec{L}$), cet échange n'est plus symétrique du fait qu'il dépend de la parité de \vec{L} . Ce terme de couplage est introduit dans l'Hamiltonien d'échange en terme de perturbation, la fonction d'onde diffusée n'est plus symétrique [21] mais étendue aux ondes partielles atomiques de l'impureté. Ces fonctions d'ondes partielles interviennent par des facteurs de phase différents, la phase de la fonction d'onde de l'électron est déplacée. La diffusion est donnée par l'interférence des amplitudes de probabilité de diffusion, la part asymétrique de la diffusion est obtenue pour les niveaux atomiques l et l' de parités différentes [12,14] ($l + l'$ impair). Ainsi la diffusion est analysée en termes de probabilités de diffusion gauche-droite (symétrique-antisymétrique), la contribution à la résistivité de Hall est obtenue en introduisant les probabilités de diffusion dans les équations de transport [14].

Dans les alliages magnétiques dilués

Cas des métaux de transition

Comme nous l'avons mentionné, *l'existence d'un effet Hall anormal est liée au caractère orbital du centre diffuseur.* Dans le cas des terres rares, le moment orbital est bien défini (puisque la couche 4f responsable du magnétisme est une couche interne).

L'interaction entre l'électron de conduction de vecteur k et les électrons de couche f contient en plus de l'échange de spins, des termes d'échange orbite-orbite qui induisent un terme supplémentaire (le potentiel d'interaction spin-orbite) dans l'interaction d'échange. Le cas des métaux de transition est plus compliqué puisque le magnétisme orbital n'est pas aussi bien défini que pour les terres rares. Or dans les alliages dilués contenant des métaux de transition, la diffusion asymétrique est liée au caractère orbital des moments localisés [12,14,21]. Dans le cas des métaux de transition dilués dans une matrice de métal noble, le skew scattering est décrit en introduisant le couplage spin-orbite : le dédoublement des états d induit un caractère orbital au moment magnétique et donne lieu à des diffusions qui dépendent de m .

Cas du système CuMn_xI_y

L'alliage magnétique dilué CuMn ne présente qu'un effet de spin appelé "spin effect"[14]. La résistivité de Hall augmente avec le champ mais la pente initiale (coefficient de Hall) reste constante en température et donc aucun effet de skew scattering n'est observé. L'augmentation de la résistivité de Hall avec le champ observé dans ce système est simplement due à la différence entre les temps de collision des électrons de conduction pour les deux directions de spins (\uparrow et \downarrow) [22]. Ainsi la diffusion des électrons de conduction par les impuretés magnétiques donne tout simplement lieu à deux courants différents selon la direction du spin mais la diffusion reste symétrique.

Par contre lorsqu'on rajoute des impuretés non magnétiques I (où I est un métal de transition) dans une matrice magnétique comme le CuMn dilué, la diffusion des électrons de conduction dans le système CuMn_xI_y devient asymétrique [14]. Dans le modèle des états de bande virtuelle, quand le couplage spin-orbite des états d de l'impureté est pris en compte, la dégénérescence des états d est levée, ce qui donne deux valeurs distinctes pour le moment total angulaire ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $J = 5/2$ et $J = 3/2$) et donc un caractère orbital à l'impureté.

Les mesures de la résistivité de Hall effectuées sur le système CuMn_xI_y où $I = \text{Ir}, \text{Lu}, \text{Au}$ et Sb avec ($1.2 \cdot 10^{-4} < x < 2.2 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-4} < y < 20 \cdot 10^{-4}$) indiquent l'existence d'un effet Hall anormal [18]. Ce résultat montre que la diffusion asymétrique dans ce cas, ne peut être due qu'au couplage spin-orbite des impuretés non magnétiques I (apparition d'un moment orbital) puisque le CuMn ne présente pas d'effet Hall anormal

anormal du moins pour les faibles concentrations en Mn (où le moment orbital est bloqué). L'origine du "*skew scattering*" dans ce cas est alors double :

- D'abord *une diffusion par les Mn magnétiques* : les courants transportés par les électrons de conduction sont différents pour les spins \uparrow et \downarrow .
- Ensuite une diffusion de ces courants inégaux par *les impuretés non magnétiques*

Les centres diffuseurs les plus efficaces dans le système CuMnI semblent être Au et Pt, puisque le couplage *spin-orbite des états d* est très importante dans ce cas [14,21].

Par ailleurs, le coefficient de Hall anormal [14] déduit de la pente initiale de la résistivité de Hall ρ_H en fonction du champ H , $R_H = \left(\frac{d\rho_H}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$ varie comme :

$$R_H = R_0 + \frac{A}{T}$$

où T est la température et A une constante qui dépend des résistivités résiduelles dues aux impuretés magnétiques (Mn) et aux impuretés non magnétiques (I). En effet A varie avec la concentration x en Mn et y en impuretés (I). On s'attend aussi à un changement de signe de A entre le début et la fin de la série des métaux de transition.

II - 4) Mécanisme de diffusion asymétrique : "skew scattering" et/ou "side-jump"

Le "*skew scattering*" ou diffusion oblique [23] dépend de l'orientation de l'aimantation (effet Hall extraordinaire). C'est un phénomène d'origine classique, il s'explique par l'équation classique de Boltzmann (diffusion asymétrique), *l'électron est représenté par une onde plane*. Causé par une interaction spin-orbite, ce mécanisme est important à basses températures pour les alliages magnétiques dilués. Un autre mécanisme de diffusion peut également donner lieu à un effet Hall anormal c'est le "*side-jump*" ou saut latéral [23]. Il est similaire à la diffusion oblique mais il nécessite des termes nouveaux dans l'équation de Boltzmann. Ceci correspond aux hautes températures

et aux alliages concentrés. Ce mécanisme non classique est important pour l'effet Hall dans les ferromagnétiques à température ambiante. Alors que le “*skew scattering*” est un phénomène classique (*la trajectoire est déviée d'un angle δ*), le “*side-jump*” ne peut se comprendre qu'en termes *d'électrons localisés ou de paquets d'ondes*.

Le cas le plus simple du mécanisme “*side-jump*” consiste à considérer la diffusion d'une onde plane par un potentiel dépendant de l'orbite et dont les éléments de matrice [19] entre deux états de vecteurs d'ondes \vec{k}_1 et \vec{k}_2 font intervenir le produit vectoriel $(\vec{k}_1 \wedge \vec{k}_2) \cdot \vec{J}$ où \vec{J} est le moment angulaire de l'impureté. Comme ce produit peut être positif ou négatif selon que la diffusion se fait à gauche ou à droite, les ondes diffusées dans un sens sont *en retard* par rapport à celles diffusées dans l'autre sens. Les différents retards des ondes diffusées de l'électron déplacent la position moyenne du paquet d'ondes d'une quantité Δy , le centre de masse du paquet d'ondes subit une infinité de déplacements latéraux. Dans les systèmes classiques, ce mécanisme est prédominant pour des résistivités électriques grandes, donc pour un *libre parcours moyen court*.

Par ailleurs, la contribution relative à l'effet Hall est indépendante de la mobilité relative des électrons [23]. Cette situation paradoxale est possible seulement dans le cadre du mécanisme de diffusion non classique (*side-jump*), elle explique comment la faible mobilité des électrons 3d peut donner lieu à un effet Hall extraordinaire dans les ferromagnétiques.

III - III. EFFET HALL ANORMAL DANS T-*AlMn*

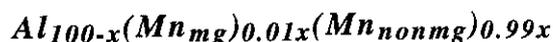
Dans le système ternaire (*CuMnI*), l'origine de la diffusion asymétrique est double :

- Une diffusion de spins par les impuretés de Mn polarisées donne lieu à deux courants différents pour les deux directions du spin de l'électron diffusé.
- Une diffusion spin-orbite de courants inégaux par les impuretés non magnétiques (*non polarisés*).

Nous allons voir par la suite que c'est probablement le même type de mécanisme qui est à l'origine de l'effet Hall dans le système T-*AlMn*.

III - III - 1) Les phases T-*AlMn* sont des alliages magnétiques "dilués".

Nous avons montré que la phase quasicristalline décagonale T- $Al_{100-x}Mn_x$ est faiblement magnétique (environ 1% du total des atomes de manganèse portent un moment magnétique et 99% des atomes de Mn n'en portent pas), ce système peut être considéré comme un alliage magnétique "dilué". Si x est la concentration nominale en Mn, on peut mettre le système sous la forme suivante :



C'est-à-dire du type *CuMnI* où I présenterait les $0.99x$ d'atomes de Mn qui ne portent pas de moments magnétiques.

III - III - 2) Une diffusion spin-orbite par les Mn non magnétiques.

Par ailleurs, nous avons observé un effet Hall anormal très important dans T- $Al_{78}Mn_{22}$, cette contribution ne peut s'expliquer que par un couplage spin-orbite très fort. Ce comportement rappelle celui du système *CuMnI* où la contribution anormale à la résistivité de Hall vient de la diffusion spin-orbite des électrons de conduction par les impuretés non magnétiques (favorisée par la levée de la dégénérescence orbitale par le couplage spin-orbite des états d). Si tel est le cas, il est possible que les $0.99x$ d'atomes

de Mn qui ne portent pas de moment magnétiques (et qui ne sont probablement pas du type Kondo) aient un moment orbital "apparent" et constituent donc les centres diffuseurs. Des résultats récents montrent que la phase quasicristalline stable AlPdMn présente, elle aussi, un effet Hall anormal du même ordre de grandeur que dans la phase métastable T-AlMn : apparemment l'origine de cet effet n'est pas liée à la qualité du quasicristal. L'existence d'un tel effet dans *AlPdMn*, ne pourrait s'expliquer que par une diffusion spin-orbite des Mn non magnétiques (donc de même origine que dans T-AlMn) et non du Pd puisque le système PdMn dilué ne présente qu'un effet Hall normal. *Mais d'où vient ce couplage spin-orbite ? Ou encore à quoi est due l'apparition d'un moment orbital sur les Mn non magnétiques ?*

Si l'environnement atomique des atomes de manganèse non magnétiques est de symétrie icosaédrique, on ne s'attend pas dans ce cas à ce que le champ cristallin puisse lever la dégénérescence des états d puisqu'il est de haute symétrie. *Dans ce cas, est-ce le couplage spin-orbite intrinsèque des états d qui donne un caractère orbital des sites non magnétiques ou un autre mécanisme ?* Cependant un problème se pose : le système CuMnI est dilué en impuretés non magnétiques alors que notre système compte un grand nombre de centre diffuseurs (Mn non magnétiques). Ceci par contre peut expliquer la grande valeur du coefficient de Hall puisqu'il dépend de la concentration en impuretés magnétiques et en impuretés non magnétiques.

E - III - 3) Une autre évidence d'un couplage spin-orbite dans T-AlMn

L'autre conséquence importante d'un couplage fort spin-orbite est ***l'existence d'une grande valeur du champ H_a*** d'anisotropie dans la phase verre de spin à basse température. En effet F. Hippert et al [24] ont observé, dans le système AlMnSi, un champ d'anisotropie très grand par rapport à celui observé dans les alliages classiques dilués à base de Mn (où il suffit d'un champ de quelques Oe pour retourner l'aimantation rémanente obtenue à basse température). Ceci concorde avec les résultats publiés par J.J.Préjean et al [25] qui concernent l'effet du couplage spin-orbite sur l'anisotropie macroscopique dans l'état verre de spin : les mesures ont porté sur le système $CuMn_{1\%}T_x$ (où l'impureté non magnétique T = Al ; Ag ; Pt ; Au). L'effet le plus spectaculaire est obtenu pour le Pt où le couplage spin-orbite est important. Ceci est dû aux interactions d'échange entre deux spins du type Dzyaloshinsky-Moriya [21] qui tiennent compte du couplage spin-orbite (des impuretés non magnétiques) et qui ajoutent à l'énergie d'échange RKKY un terme asymétrique faisant intervenir le produit vectoriel des spins

(brisant ainsi la symétrie de rotation des spins) contrairement aux interactions RKKY qui interviennent par le produit scalaire (voir annexe C).

Ⓔ - III - 4) Mécanisme de diffusion dans T-*AlMn* : “skew scattering” ou “side-jump”?

Les valeurs du coefficient de Hall R_s sont plus élevées que les valeurs mesurées dans des systèmes classiques (alliages dilués présentant un ordre magnétique à basse températures tels que *AuFe*, *AuMn* par exemple). La valeur de R_s est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans des alliages concentrés en Mn ou en Fe tels que la phase cristalline ordonnée [26] $Al_{0.89}Mn_{1.1}$ dans la région paramagnétique, ou le $Zr_{35}Fe_{65}$ [27] dans son état paramagnétique. Dans le dernier cas, les ingrédients importants sont *un couplage spin-orbite significatif, une grande densité d'états et une grande valeur de la résistivité*.

a) Dans la littérature

Dans les systèmes classiques cristallins et amorphes où le libre parcours moyen est très petit, la diffusion est attribué au mécanisme “side-jump”. Les éléments essentiels semblent être le couplage spin-orbite et les grandes valeurs de la résistivité dans ces matériaux (par exemple $Zr_{35}Fe_{65}$, $Al_{0.89}Mn_{1.1}$ et dans le système ferromagnétique $Fe_xNi_{80-x}B_{18}Si_2$ [28]). Ce mécanisme de diffusion est également présent pour les terres rares (*RE*) et surtout dans les systèmes concentrés en impuretés comme le GdRE.

b) Dans T-*AlMn*

L'analyse précédente montre que le mécanisme de diffusion “side-jump”, fréquent dans les système ferromagnétiques, existe également dans des systèmes classiques (cristallins ou amorphe) où le couplage spin-orbite est important et pour des valeurs de résistivité grandes donc un libre parcours moyen petit. Ces ingrédients semblent favoriser ce type de mécanisme dans la phase *T-AlMn* (où l'effet Hall anormal ne peut s'expliquer que par l'existence d'un couplage spin-orbite important induit par les Mn non magnétiques).

A ce stade d'études nous ne pouvons pas trancher en faveur d'un de ces mécanismes. Mais la grande valeur de la résistivité électrique (surtout pour le composé *AIPdMn* quasicristallin) et l'existence d'un couplage spin-orbite très fort semblent plutôt privilégier le mécanisme de diffusion par le “side-jump”. Or, dans ce système, il semblerait que le libre parcours moyen est de quelques dizaines d'Angstroem, ce qui serait incompatible

avec la grande valeur de la résistivité électrique dans le cas d'un système classique. Ainsi dans les quasicristaux la relation entre la résistivité électrique ρ et le libre parcours moyen l ne serait pas de même nature que dans les systèmes classiques où ρ et l sont inversement proportionnels. Il faut trouver d'autres mécanismes pour expliquer la grande valeur de la résistivité, par exemple une vitesse de Fermi faible.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons montré que le comportement magnétique de la phase décagonale T-AlMn est du même type que celui de la phase icoasaédrique i-AlMnSi :

- Un magnétisme faible (quelques pour cents seulement de Mn sont magnétiques)
- Une transition verre de spins à basse température ($T_c = 4.2$ K pour le composé T-Al₈₀Mn₂₀ et $T_c = 6.25$ K pour T-Al₇₈Mn₂₂).

D'autre part nous avons montré que la phase T-AlMn présente un effet Hall anormal corrélé à l'aimantation M des Mn magnétiques, la résistivité de Hall anormale est directement proportionnelle à M ($\rho_{H(\text{anormale})} = 4\pi R_S M$). Dans le domaine des températures étudiées nous avons montré que le coefficient de Hall anormal R_H (défini en bas champ) varie comme M/H où H est le champ appliqué. R_H suit le même comportement en température que la susceptibilité magnétique (c'est à dire une loi en $1/T$). Ce comportement anormal ne peut exister que dans le cadre d'un fort couplage spin-orbite, et pourrait être lié à la structure quasicristalline (qui semble favoriser un couplage spin-orbite des Mn). La valeur de R_S ne dépend pas de la stabilité de la structure (même effet et de même ordre de grandeur dans T-AlMn métastable que dans AlPdMn (=, stable).

Nous avons ensuite supposé que la diffusion asymétrique dans T-AlMn est du même type que dans le système CuMnI (où I est une impureté non magnétique à fort couplage spin-orbite). Ainsi l'effet Hall anormal observé serait dû à une "diffusion spin-orbite" des porteurs de charges par les atomes de Mn non magnétiques (diffusion asymétrique) combinée à une diffusion de spins par les atomes de Mn magnétiques (courants inégaux) dans le cas où les Mn non magnétiques sont les seuls centres diffuseurs. C'est une diffusion de courants inégaux par des impuretés non magnétiques. L'origine de la diffusion spin-orbite dans CuMnI est liée à la formation d'un moment orbital résultant de la levée de dégénérescence des états d par le couplage spin-orbite. Qu'en est-il pour les Mn non magnétiques dans les quasicristaux ? Et à quoi est donc dû ce couplage spin-orbite des électrons de conduction :

- à un couplage spin-orbite intrinsèque des états d du Mn?
- ou au champ cristallin donc à l'environnement local de l'atome de Mn?

***F.* Article**

“ Anomalous Hall effect related to the magnetization in pure decagonal Al-Mn phases “

Physical Review B - 44, numéro 2 (1^{er} Juillet 1991)

pages 575-583

Anomalous Hall effect related to the magnetization in pure decagonal Al-Mn phases

A. Gozlan, C. Berger, and G. Fourcaudot

Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, -CNRS, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble CEDEX, France

R. Omari, J. C. Lasjaunias, and J. J. Préjean

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, -CNRS, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 22 January 1991)

An anomalous Hall effect is measured in pure decagonal $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$. We show that the Hall resistivity ρ_H is linear with the magnetization M measured for the same fields and temperatures: $\rho_H(H, T) = R_0 H + 4\pi R_S M(H, T)$. The very dominant term $R_S M$ of ρ_H reveals a strong spin-orbit scattering, which is observed in Al-Mn quasicrystals. R_S is found to be temperature independent in the range 6.5–110 K. From our susceptibility, specific-heat, and magnetoresistance data, we deduce that M results from a very low fraction of magnetic moments, which increase drastically with the nominal Mn concentration and that are correlated by Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interactions. In this respect, the Al-Mn decagonal phase behaves very similarly to previously measured Al-Mn icosahedral and amorphous phases.

INTRODUCTION

Among all the quasicrystals (QC's) discovered so far and characterized by fivefold, eightfold, tenfold, and twelvefold rotation symmetries, the decagonal (T) phase¹ is of particular interest. Indeed, contrary to the icosahedral (i) phase,² which is a three-dimensional QC, it possesses one axis of periodicity perpendicular to the quasiperiodic planes. This phase is therefore often presented as an intermediate state between icosahedral and crystalline phases and may be of particular importance in the search for specific behavior due to quasiperiodicity.

From the structural view point the T and i phases seem to be closely related, and their orientational relationships were observed by transmission electron microscopy³ and by x-ray or neutron diffraction where the intensities are also correlated.⁴ Extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) measurements⁵ also indicate that somehow similar environments exist in T - and i -Al-Mn alloys and in the cubic $\alpha\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{Si}_2$ phase. This supports structural models using Mackay's icosahedra as the basic structural unit that might be slightly distorted in the T phase.⁵ On the other hand, the structural anisotropy of the decagonal phase is outlined in models consisting of a periodic stacking of two-dimensional quasilattices, for instance with two kinds of layers derived from the Penrose pattern.⁶

Besides the recently discovered stable Al-Cu-Co and Al-Co-Ni T phases,⁷ which allow us to investigate directly the effect of structural anisotropy on single grains,⁸ a comparison between pure amorphous (a), i , T , or crystalline phases in the same system and at similar concentration may be helpful in the investigation of structural and physical properties. Such a comparison is available in the

Al-Mn:Si system for which these different structures can be obtained as single phases around 20 at. % Mn. Previous studies^{9–11} were devoted to the physical properties of the i , a , and crystalline Al-Mn:Si phases; for instance, the i and a phases present a weakly magnetic behavior (as observed by magnetoresistance, magnetic susceptibility, and specific heat) that increases sharply with the nominal Mn concentration in the sample. In particular $i\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$ was shown¹² to contain only a low fraction of magnetic moments that order in a spin-glass state at low temperature. On the other hand, the corresponding crystalline phases $\sigma\text{-Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$, and $\alpha\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{Si}_2$ present no local magnetic moments. In this context, the study of the physical properties of a two-dimensional (2D) Al-Mn quasicrystal having one axis of periodicity is of particular interest, but only a few papers up to now have been published on this subject.^{13,14}

We present here low-temperature transport (resistivity, magnetoresistance, and Hall effect) and magnetic properties (susceptibility, magnetization, and specific heat) on pure melt-spun $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ phases. From the analysis of the χ_{ac} and C_p data, we deduce the presence of a low fraction of magnetic moments that increase with the Mn concentration in the sample (Sec. III) and interact through Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interactions (Sec. IV). These results are similarly found in icosahedral and amorphous phases. We then focus on the first measurement of an anomalous Hall resistivity linear with the magnetization, that reveals a strong spin-orbit scattering (Sec. V). The resistivity results (Sec. VI) are consistent with this analysis.

I. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The samples were prepared using a melt-spinning technique under a helium atmosphere. Details of sample

preparation and structural characteristics are given elsewhere.¹⁵ The structure of the samples was determined by x-ray diffraction and by transmission electron microscopy. Pure decagonal phase samples are obtained in as-quenched $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ and, after annealing, in $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ (15 h at 300°C), which eliminates the remaining (fcc) Al phase.

Electrical resistance was measured by using the dc four-probe technique in the temperature range 0.3K–300 K and under a magnetic field up to 8 T. The Hall resistivity was measured using a high-resolution ac bridge with in-phase detection; to account for a possible misalignment of the transverse contacts, five probes were used, and the Hall resistivity was deduced from the odd part of the measurement in the positive and the negative field. The geometrical factor was estimated from weight measurements of the sample. Specific-heat measurements were performed on a dilution refrigerator by means of a transient heat-pulse technique (the same as used in Refs. 10 and 11), the temperature varying step by step, for 150–200 mg of the sample. The magnetic susceptibility χ_{ac} has been measured (in zero external field) in an a.c. field of 1 Oe at a frequency of 22 Hz. The magnetization was measured in a d.c. field in a magnetometer with a resolution of 10^{-7} emu.

II. STABILITY AND MICROSTRUCTURE OF DECAGONAL PHASE

As is already well known, the Al-Mn decagonal phase is metastable, but crystallizes at a higher temperature than the *i*-Al-Mn phase of similar composition.¹⁵ For instance, for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, the high-temperature resistivity of Fig. 1 reveals an irreversible phase transition starting around 950 K (heating rate 20 K/min). In an attempt to increase the decagonal grain size and to reduce the density of defects, the *T*-phase samples were annealed in a series of thermal treatments below the crystallization temperature. After heat treatment of the sample, we observe no significant variation either of the width of the x-ray peaks or of the grain size as seen by transmission electron microscopy (0.5 and 0.7 μm for $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, respectively, after 5 h at 500°C). The

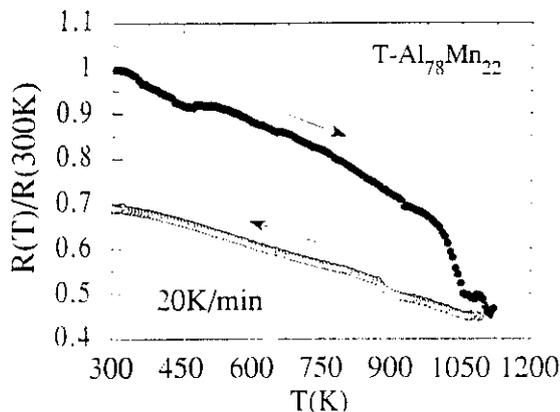


FIG. 1. Reduced electrical resistance $R/R_{300\text{K}}$ against temperature in decagonal $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ at a heating rate of 20°C/mn. The $R(T)$ curve reveals the irreversible structural transition.

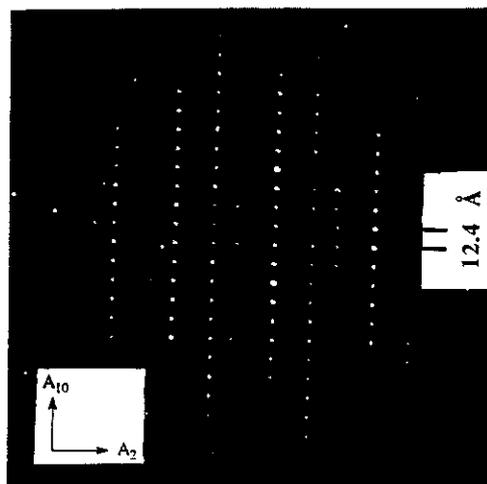


FIG. 2. Electron diffraction pattern taken along a twofold zone axis for decagonal $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ phase.

structural anisotropy of this phase is directly observed in the twofold zone axis pattern (Fig. 2): The diffraction spots are periodically spaced along the tenfold axis and give a periodicity of 12.40 ± 0.05 Å for both *T* phases. Along the perpendicular twofold axis, the spots follow a Fibonacci sequence with two length scales 1 and the golden mean τ . However, the study of the microstructure of these samples does not reveal any preferential crystallographic orientation of the individual grains (Fig. 3): Therefore, in the following we cannot directly single out the effect of the structural anisotropy of the *T* phase.

Moreover, both the high resistivity value ($\rho_{0.3\text{K}} = 430 \pm 20$ and 480 ± 30 $\mu\Omega\text{cm}$ for $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, respectively) and the temperature dependence of ρ [$(1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T) \sim -10^{-4}$ K^{-1} for the two *T*-phases¹⁵] are very similar to that of an amorphous phase of the same composition $a\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ (Fig. 4). Although the *T* phase is an ordered structure, its resistivity behaves like a disordered alloy that may perhaps be associated to the high density of defects present in the sample.

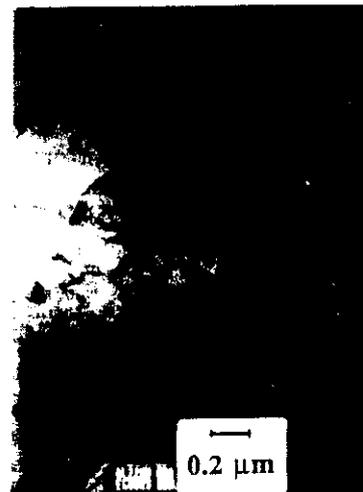


FIG. 3. Microstructure of decagonal $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ phase observed by transmission electron microscopy.

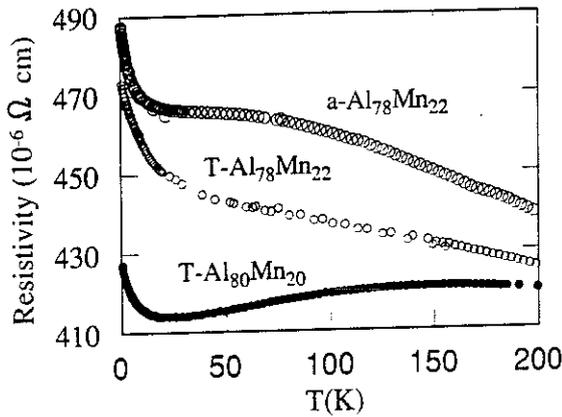


FIG. 4. Temperature dependence of the electrical resistivity for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ and $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ with $a\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ for comparison.

III. EXISTENCE OF MAGNETIC AND NONMAGNETIC Mn ATOMS

Previous studies of i and a Al-Mn phases have suggested the existence of two different classes of Mn atoms, one being magnetic and the other nonmagnetic. For instance, in $i\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$, the concentration x of the really magnetic Mn's and their moment p_{eff} could be estimated separately by measuring the linear and dc nonlinear susceptibilities.¹² A small concentration of magnetic entities was found ($x = 2.7 \times 10^{-3}$, corresponding to 1.3% of the number of Mn) carrying a high moment value of $7.5\mu_B$. Also NMR studies¹⁶ on Al-Mn QC, and in particular on pure $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, suggest a nonuniform distribution of local magnetism. To obtain the order of magnitude of x in our T phases, we study both the ac susceptibility χ_{ac} and the nuclear hyperfine term C_N provided by specific-heat measurements.

The temperature dependence of χ_{ac} is shown in the insert of Fig. 5. χ_{ac} (22 Hz) exhibits at T_m a maximum of a spin-glass-like type: $T_m = 4.2$ K and 6.25 K for $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, respectively. T_m depends on the frequency ν of the excitation field. But this dependence is very small, as is the case when a true $3d$ spin-glass-transition occurs: $T_m(240 \text{ Hz}) = 6.33$ K for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$. To deduce x , we should fit equilibrium susceptibility $\chi_{\text{eq}} = \chi_{\text{ac}}(\nu=0)$ data by a Curie ($\chi = \chi_0 + C/T$) or a Curie-Weiss [$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$] law. For $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, above 11 K = $1.75T_m$, no frequency effects for $\nu \leq 240$ Hz are observed within our accuracy ($\Delta\chi/\chi < 2 \cdot 10^{-3}$). Thus $\chi_{\text{ac}}(22 \text{ Hz})$ can be identified with χ_{eq} above 11 K: It is linear in $1/T$ up to 20 K = $3.2T_m$ (see Fig. 5). The same applies for $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ from 7 K up to 12 K. The values of χ_0 and C are reported in Table I. At high temperatures (above $3.2T_m$), deviations to the previous law are observed. They can be due to a small variation of χ_0 at high T and/or to the necessity to introduce a Curie-Weiss temperature: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ as is discussed later on. Below $1.7T_m$, $\chi_{\text{ac}}(22 \text{ Hz})$ deviates from the $1/T$ law due to dynamical effects near T_m . Our

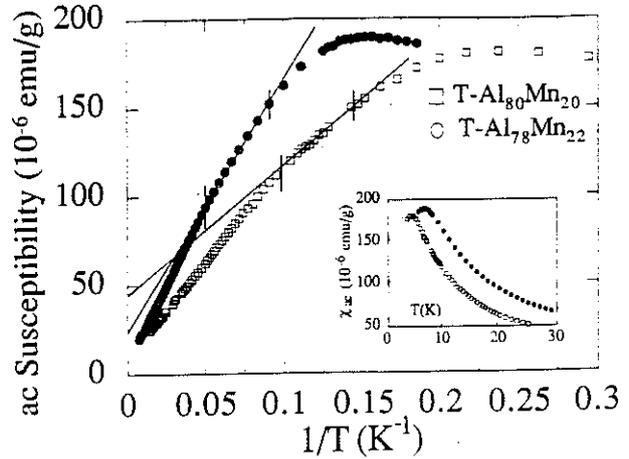


FIG. 5. Susceptibility data χ_{ac} vs $1/T$ for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ and $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, and the temperature range of the Curie law fit. The inset presents $\chi_{\text{ac}} T$ for both T phases.

χ_{ac} data are accurately fitted by a Curie law in a narrow range of T : $1.7T_m - 3.2T_m$ with errors no larger than $2 \times 10^{-3}\chi$. We observed the same behavior in Ref. 12 for $i\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$. In the latter case we had the benefit of measurements of the magnetization in dc field for $H \rightarrow 0$, and we noticed that the $1/T$ law applied down to $1.03T_m$. The C/T term is attributed to the magnetic Mn and χ_0 to nonmagnetic contributions. In a paramagnet or in a spin glass, $C = Nx p_{\text{eff}}^2 / 3k_B$, where N is the total number of atoms. In $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ ($T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, respectively), we obtain a value of $x p_{\text{eff}}^2$, which is 27 (15, respectively) times smaller than that calculated if one assumes that all the Mn's carry a moment of $5\mu_B$. The same results occur in i phases and other T phases containing nearly the same amount of Mn.^{13,14} However, we note that in the T phases, C is 2 to 3 times larger than in the i phases with similar concentration. Nevertheless, from the overall similarities of the magnetic behaviors between i and T phases, as will be described in the following, it is reasonable to assume that only a fraction of Mn sites are magnetic (as shown in Ref. 12 for the i phase) rather than having all Mn's carrying a moment of very low value. The contributions arising from the "nonmagnetic" Mn (Kondo-like) are then included in the χ_0 term of χ . In Table I we report values of x deduced by assuming $p_{\text{eff}} = 5\mu_B$, since, at this step, we have no direct measurement of p_{eff} in these alloys.

Another way to deduce the number of magnetic Mn is provided by specific-heat (C_p) measurements performed down to very low T : 80 mK in our study. We present the C_p data in Fig. 6 for both T phases. The two T phases behave similarly: Above 0.5 K, the C_p data differ only by $\sim 10\%$ and obey a quasilinear variation with temperature. Below 0.3 K, the rapid increase of C_p at decreasing T can be accurately fitted by

$$C_p = C_N T^{-2} + AT. \quad (1)$$

In the C_p - T diagram plotted on a double-logarithmic

TABLE I. Freezing temperature (T_m), temperature-independent susceptibility (χ_0), Curie constant (C), nuclear hyperfine term (C_N), linear term AT arising from the electronic γT term plus a magnetic term as deduced from the analysis of the specific-heat measurement (see text) for both decahedral T phases and amorphous (a) for comparison. x and x^* are the concentration of magnetic Mn atoms deduced from (C) and (C_N), respectively. Susceptibility data for a -Al₈₅Mn₁₅ extracted from Ref. 10.

	T_m (K)	χ_0 10^{-5} emu/g	C 10^{-4} emu/g	Fitting temp. range	A mJ/molK ²	C_N 10^{-3} JK/mol	x 10^{-3}	x^* 10^{-3}
T -Al ₈₀ Mn ₂₀	4.2 ± 0.1	4.0 ± 0.7	7.1 ± 0.2	7K–12K	17	3.35 ± 0.05	7	7.5
T -Al ₇₈ Mn ₂₂	6.25 ± 0.05	2.0 ± 0.5	14 ± 0.2	11K–20K	23	10 ± 0.05	15	23
a -Al ₈₅ Mn ₁₅	0.07	0.09	0.3	10K–70K	25	≤ 0.05		

scale inserted in Fig. 6, once a linear T term is subtracted to C_p , a T^{-2} term is observed over one decade of C_p . The values of A and C_N are reported in Table I. The T^{-2} term is the signature of a nuclear hyperfine magnetic contribution of the magnetic Mn's.¹¹ It is the case of transition metals (impurities) in a noble-metal matrix. Then the leader term in the magnetic hyperfine Hamiltonian is due to the core polarization interaction between the nuclear spin I of ⁵⁵Mn and the effective magnetic field H_{eff} induced by the electronic magnetization (spin S) of the *same atom*. Hence C_N is directly related to the concentration x^* of the moments close to their saturation value:¹¹

$$C_N \propto x^* |H_{\text{eff}}|^2 \sim x^* \langle S \rangle^2. \quad (2)$$

Actually, other contributions to C_N exist, but they are of the second order in that case.¹⁷ The first one comes from the dipolar interactions with magnetic Mn nearest neighbors in the case of small Mn clusters. The second one is due to electronic orbital interaction. The last contribution is induced by the magnetic Mn's on the nucleus of their Al nearest neighbors: In zero external field this contribution for one Al atom equals 1% of that of magnetic Mn.¹⁸ So we assume that the ratio H_{eff}/S does not depend very much on the atoms surrounding one magnetic Mn and that it has the same value as in standard diluted Mn alloys such as CuMn or AgMn spin glasses. This

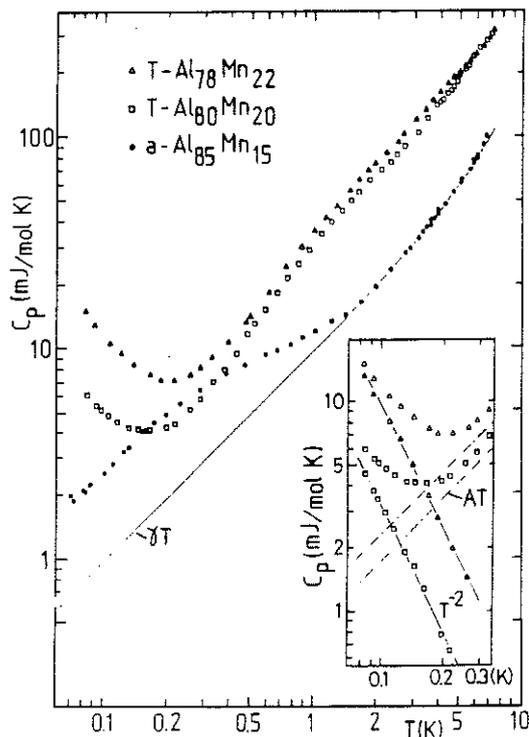


FIG. 6. Specific-heat data for T -Al₈₀Mn₂₀, T -Al₇₈Mn₂₂ and a -Al₈₅Mn₁₅. The continuous line represent the $\gamma T + \beta T^3$ analysis obtained for a -Al₈₅Mn₁₅. In the inset is shown the analysis of C_p below 0.3 K: $C_p = AT + C_N T^{-2}$ for the two decahedral phases. In a -Al₈₅Mn₁₅, the $C_N T^{-2}$ term would exist, but well below 80 mK.

has two main consequences. First we can take for H_{eff} a value of $27 \pm 2.5 T$ as in CuMn or AgMn , if we assume the same value of the spin in CuMn , and the QC phases. The second consequence is that x^* should equal the concentration of magnetic Mn atoms. In contrast, in Ref. 12 what we deduced was the number of magnetic entities that can be very small clusters of highly correlated magnetic Mn. Taking the same previous H_{eff} value yields $x_p^* = 7.5 \times 10^{-3}$ and 23×10^{-3} for the two T phases (see Table I). In comparison, we found previously¹¹ that $x^* = 8.5 \times 10^{-3}$ (i.e., 4% of the total Mn's) in $i\text{-Al}_{75}\text{Mn}_{20}\text{Si}_5$.

In conclusion, we deduce values of x and x^* very close for a same sample once we assume a moment equal to $5\mu_B$ in the Curie constant. These values are much lower than the nominal concentration of Mn and increase rapidly (by a factor 2 or 3) when the amount of Mn is only increased from 20 to 22 at. %.

IV. ORIGIN OF THE MAGNETIC INTERACTIONS BETWEEN MAGNETIC MOMENTS

Since a very few Mn's are magnetic, each is far from the others, and one can expect only indirect long-range exchange interactions between them, i.e., RKKY interactions of intensity $J_{ij} \propto V_0 / r_{ij}^3$. Then T_m , obtained from χ_{ac} measured at the same frequency for various spin concentrations, is a temperature characteristic of the interaction and should scale as

$$\langle J_{ij} S_i S_j \rangle = V_0 S(S+1) / r^3.$$

Here r is the mean distance between the spins and V_0 depends on the band structure. As $1/r^3 \sim x$, one finds $\langle J_{ij} \rangle \sim V_0 x$ and $T_m \sim N x p_{\text{eff}}^2$. Actually, a more careful analysis¹⁹ in standard RKKY spin glasses shows deviations to an exact linear law of T_m versus x explained by self-damping effects²⁰ of the long-range J_{RKKY} , which develops at large concentrations ($x > \text{a few } 10^{-3}$): One finds $T_m = T_0 x^{0.7}$ (for CuMn and AuMn in Ref. 19), where T_0 depends on V_0 , i.e., on the system.

Here we confirm our previous statement: In all the Al-Mn QC and a phases, the magnetic correlations are due to RKKY interactions. We also show that V_0 does not depend on the structure (a , i , or T). First we find that T_m increases as the Curie constant, i.e., as $N x p_{\text{eff}}^2$ in our T phases (see Table I). Secondly when we plot T_m versus the hyperfine specific heat C_N (i.e., x^*) in a log-log diagram together with previous data obtained in i and a phases^{10,11} (see Fig. 7), we observe that all the data align on a single straight line of slope 0.8 over 2 decades up to 6 K: $T_m = T_0 C_N^{0.8}$, T_0 and therefore V_0 being the same for all Al-Mn QC and a phases.

Another evidence for RKKY interactions is given by the dependence of C_m on the concentration of the magnetic Mn's: $C_m(T)$ is the standard magnetic part of the specific heat involved in the AT term of Eq. (1): $AT = \gamma T + C_m(T)$, where γT is the electronic term. C_m is proportional to the number of spins (Nx) times a function of $T / \langle J_{ij} \rangle$. For C_m linear with T ($C_m = BT$), $B \sim x / \langle J_{ij} \rangle$ is then independent of x for RKKY interac-

tions. Before a quantitative analysis of A , we observe that the quasilinear terms ($\sim T^{1.1} - T^{1.2}$) of the C_p data above 0.5 K are similar for the two T phases, and when extrapolated down to 0.1 K, also similar to the $a\text{-Al}_{85}\text{Mn}_{15}$ data (shown also in Fig. 6). This indicates an almost independence of A on the magnetic Mn concentration. Indeed, the number of magnetic Mn is at least 50 times smaller in $a\text{-Al}_{85}\text{Mn}_{15}$ than in our T phases (see Fig. 7). From the fit (1) for our T phases, we deduce that in the temperature range (0.08–0.3 K) $C_m(T)$ is linear with T : $C_m(T) = BT$. To deduce $C_m(T)$, i.e., B , implies to know γ and therefore needs an analysis well above T_m , where $C_m(T)$ vanishes. Since T_m is large for our T phases, we should measure C_p at high temperatures, i.e., in a range where the phonon contribution is large and can make the determination of γ difficult. This prevents an accurate determination of B in this case. We do not have this problem in $a\text{-Al}_{85}\text{Mn}_{15}$:²¹ T_m is very small (70 mK), and $C_m(T)$ vanishes at 2 K (see Fig. 7) above which the γT term can be deduced accurately ($\gamma = 9.5 \text{ mJ/mol K}^2$ and $B = 15 \text{ mJ/mol K}^2$). We found a similar result²¹ for the a phase of other compositions $\text{Al}_{82.7}\text{Mn}_{17.3}$ ($\gamma = 11.7 \pm 0.3 \text{ mJ/mol K}^2$ and $B = 8 \text{ mJ/mol K}^2$) for which $T_m = 0.65 \text{ K}$. In both cases, B is of the order of magnitude of γ although T_m varies by one order of magnitude. So we can present the following conclusions. Since A is nearly a constant (see Table I), if we assume that γ does not vary too much within this limited Mn concentration range (15–22 at. %), we deduce for a and T phases a general agreement with B being nearly (within a factor 2) independent of the magnetic Mn concentration x^* over a wide range (two orders of magnitude) of x^* . The quasi-independence of $C_m(T)$ on the concentration of spins is the signature of RKKY interactions early checked experimentally in canonical metallic spin glasses.²²

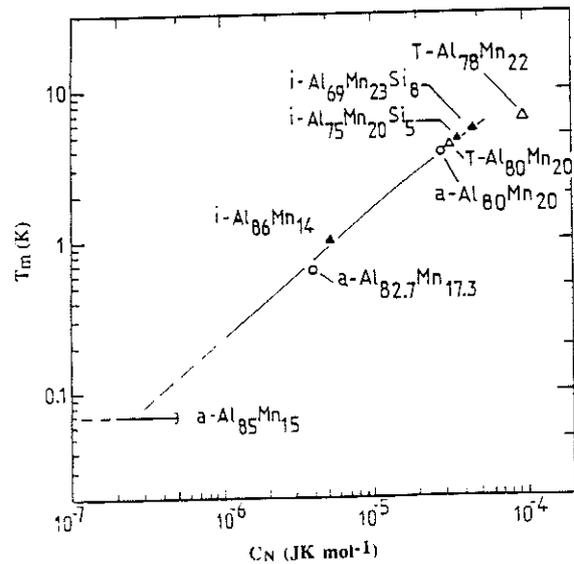


FIG. 7. Freezing temperature as measured by χ_{ac} at 115 Hz (or 22 Hz for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$) vs the amplitude of the nuclear hyperfine term in C_p for all the amorphous and quasicrystalline (icosahedral and decagonal T samples).

Finally for the two T phases, we note that in the temperature range 0.3–7 K $C_m(T)$ varies roughly as $T^{1.2} - T^{1.4}$ once we have subtracted a γT term of about 10 mJ/mol K. Such deviations to an exact linearity are also reported in metallic spin glasses, such as Cu-Mn, generally below 1 K.^{23,24} In icosahedral phases, we previously observed even more rapid variations for $C_m(T)$. Smooth bumps centered around $T=1$ K also appears as a common characteristic of the QC phases we measured¹⁰ (i -Al₈₆Mn₁₄ and i -Al₇₅Mn₂₀Si₅) and also of i -Al₈₀Mn₂₀ and T -Al₇₈Mn₂₂ as reported elsewhere.¹⁴

In conclusion, we have shown that both T_m and C_p scale with the concentration of really magnetic Mn's following the predictions specific to RKKY interactions. The same scaling, involving the same prefactors, is obeyed for all the a , i and T phases, indicating that the RKKY potential is independent on the structure (a , i , or T). Thus we can conclude that the correlations between spins can extend over large distances at low T ¹². At high T s, the correlations can only persist between nearest neighbors. The appearance of a Curie-Weiss temperature Θ in χ_{ac} above $3.2T_m$ (see Sec. III) is directly related to the amplitude and the sign of these nearest-neighbor interactions.

V. EVIDENCE OF AN ANOMALOUS HALL EFFECT, RELATION TO THE MAGNETIZATION

We present here the first Hall effect measurement of pure T -Al₈₀Mn₂₀ and T -Al₇₈Mn₂₂ phases with respect to its correlation with the measured magnetization. In Fig. 8, the total Hall resistivity ρ_H , measured at fixed temperatures from 0.5 to 110 K, is plotted versus the dc applied field ($H=0$ to 8 T). The Hall coefficient defined by $R_H = \rho_H/H$ is always positive. The curves $\rho_H(H)$ look like standard magnetization curves. Indeed ρ_H is linear in H up to 8 T at high T , while strong curvatures appear at low field and low T . In addition the initial slope in the zero-field limit varies essentially as $1/T$ above 6 K. Similar behaviors were observed in i -Al-Mn phases.²⁵

The existence of an anomalous Hall effect, i.e., that saturates at high field and depends on temperature, is typical of metals with local moments. In this case, the Hall resistivity ρ_H is analyzed as the sum of two main effects: The classical Hall effect due to the Lorentz force acting on the carriers and the anomalous Hall effect ascribed to an anisotropic scattering of the conduction electrons by local moments.²⁶ ρ_H is then written with the phenomenological relation (in cgs units): $\rho_H = R_0 B + R_S 4\pi M$, with B the magnetic induction, M the macroscopic intensity of magnetization, and R_0 and R_S the ordinary and anomalous Hall coefficients, respectively. Then,

$$\rho_H = R_0 H + [4\pi R_S + R_0(4\pi - N)]M,$$

where H is the applied magnetic field and N is the depolarization factor. This expression becomes

$$\rho_H = R_0 H + 4\pi R_S M, \quad (3)$$

since in the usual geometry of the magnetic field perpendicular to a flat slab sample $N \approx 4\pi$,²⁷ and $|R_S| \gg |R_0|$ as

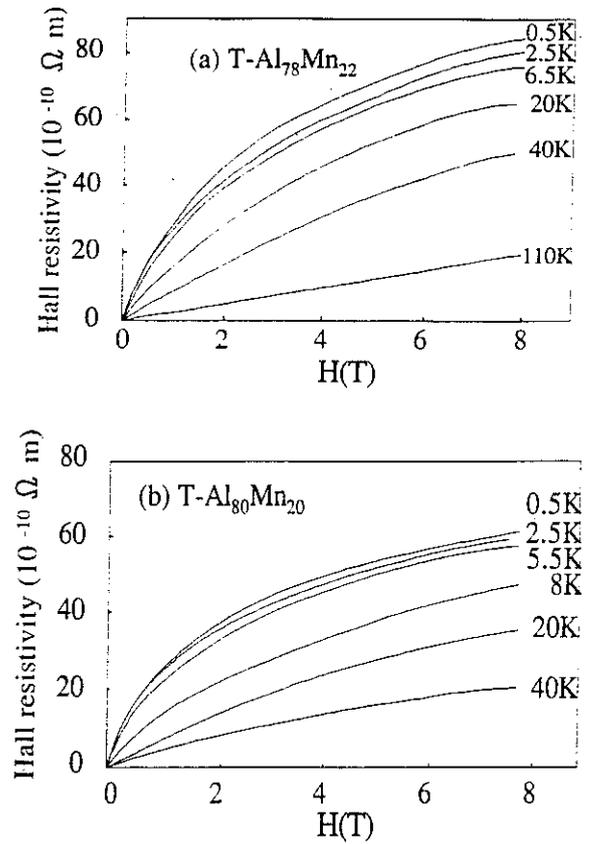


FIG. 8. Hall resistivity vs magnetic field (0–8 T) at different temperature in T -Al₇₈Mn₂₂ and T -Al₈₀Mn₂₀.

it is seen later on.

Our goal is to correlate directly ρ_H to M , which we measured on the same sample (T -Al₇₈Mn₂₂), at the same dc fields and temperatures. At constant temperature (6.5, 20, and 40 K), ρ_H/H is linear with M/H , as can be seen in Fig. 9. This proves the validity of Eq. (3) over our range of H : 0–7 T. Since all the data obtained at 20 and 40 K are aligned on the same straight line, we deduce that R_0 and R_S ($=4.7 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$ for T -Al₇₈Mn₂₂) are T independent in this temperature range. The slightly different value of R_S ($4.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$) found at 6.5 K (see Fig. 9) may indicate a small dependence of R_S on T when the system is close to the low-temperature spin-glass phase. But also, it can be not relevant due to the different cryostats used in the two measurements of ρ_H and M with different problems of temperature control at low temperature. To extend our study over a wide range of temperature, we have also correlated M to ρ_H at low fields ($H < 0.4$ T). Above 16 K, ρ_H and M are linear in H : The initial slopes $d\rho_H/dH$ and dM/dH can be easily deduced, since they are equal to ρ_H/H and M/H , respectively, for any field up to 0.4 T. In the same range of temperature, dM/dH (with H being static) is also equal to χ_{ac} , since no frequency effects in χ_{ac} are observed at high T s (at least for low frequencies). Below 16 K, the strong curvatures of $M(H)$, which appear at low fields are due to the increase of the non-linear field terms of M at decreasing T .¹² The same cur-

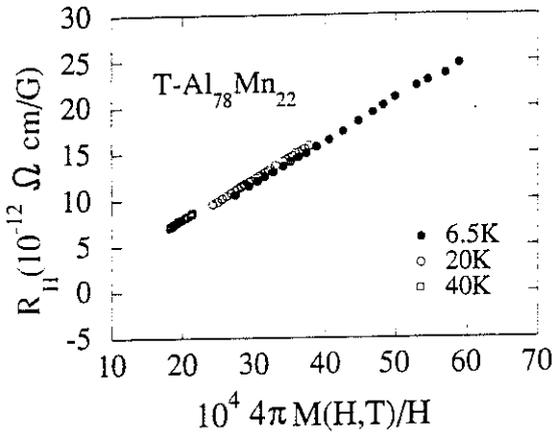


FIG. 9. Linear dependence of ρ_H/H upon $M(H,T)/H$ with H varying from 0 to 7 T and at different temperatures.

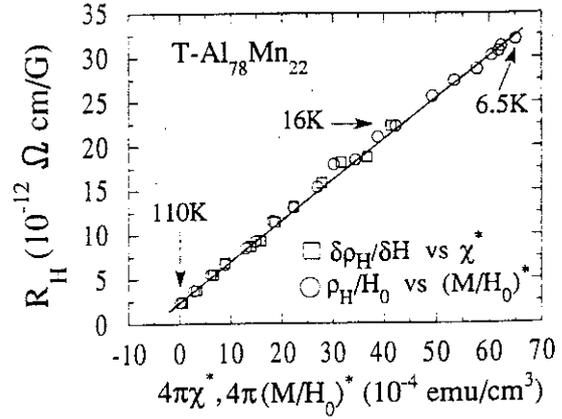


FIG. 10. Linear dependence of ρ_H/H_0 upon the effective magnetic susceptibility (M/H_0^*) at $H_0=0.39$ T and $\delta\rho_H/\delta H$ vs χ^* for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$. $\chi^* = \chi(T) - \chi_0$ and $(M/H_0)^* = M/H_0 - \chi_0$.

vatures are observed in $\rho_H(H)$. This makes it difficult to deduce very accurate values of the initial slopes $d\rho_H/dH$ and dM/dH at low T , since they should be obtained at very low field (below 10^{-3} T), i.e., where ρ_H and M are very small. So we choose to compare ρ_H/H and M/H measured in a moderate field $H_0=0.39$ T, where ρ_H and M are large enough to be estimated accurately in our experimental setup. We summarize our results for $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ in Fig. 10, where we plot ρ_H/H_0 versus M/H_0 in the whole temperature range and $d\rho_H/dH$ versus dM/dH and versus χ_{ac} above 16 K.

For a given Mn concentration, all the data are aligned on a single straight line in Fig. 10. In this plot we have subtracted the value of χ_0 to M/H (and to dM/dH and χ_{ac}), since M in Eq. (3) is the magnetization due to the magnetic moments only. We conclude that our data are accurately fitted by Eq. (3), and we can deduce R_S . For both T phases, R_S is positive. We find $R_S=3.2 \pm 0.3 \times 10^{-7}$ m³/C and $4.8 \pm 0.2 \times 10^{-7}$ m³/C for $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, respectively (see Table II). An accurate determination of R_0 is very difficult because it depends strongly on the accuracy on the χ_0 term. We can only note that the anomalous Hall coefficient R_S is by at least a factor 10^4 larger than R_0 , which means that the anomalous contribution dominates considerably that arising from the Lorentz force. Generally, the density n of carriers is deduced from R_0 . As we have $|R_0| < 10^{-10}$ m³/C, which correspond to the maximum error made in the determination of χ_0 , we have $n > 10^{23}$ /cm³. Anyway, as no band-structure effect is taken into account, one should remain very careful about the physical mean-

ing of n in these complex systems.

The measured positive Hall coefficient R_H is thus due to the anomalous Hall effect, arising from the presence of magnetic moments.^{28,29} This contribution, observed in a variety of systems such crystalline rare-earth phases,²⁶ paramagnetic or ferromagnetic amorphous alloys,³⁰ and canonical spin glasses,^{31,32} is attributed to spin-orbit couplings that can give rise to skew scattering and/or to side jump mechanisms.³³ The first mechanism appears when there is a difference between the probabilities of scattering to the left and right of the polarization direction of the localized moment. The nonclassical side jump mechanism has been initially developed for ferromagnetic systems and results also from spin-orbit interaction and leads to a displacement of the center of mass of the electron's wave packet. The anomalous Hall effect is thought to be dominated by skew scattering in dilute alloys³⁴ (having small ρ), and by the side jump mechanism in amorphous or disordered alloys having short mean free paths.²⁶

Al-Mn T -phases exhibit the magnetic behavior of spin glasses with a small concentration of spins. But R_S is of opposite sign and one order of magnitude larger than that measured in the spin glasses, which exhibit a strong spin-orbit coupling ($Au\text{Mn}$ and $Au\text{Fe}$). Moreover, it was not at all expected to find such a high value in an Al-Mn alloy, for which neither Al nor Mn are known to possess strong spin-orbit coupling when diluted in a crystalline matrix (Cu and Ag, for instance). However, a similar value of R_S (8.1×10^{-7} m³/C) has been measured in the

TABLE II. Resistivity values at 0.3 K ($\rho_{0.3\text{K}}$) and at 300 K ($\rho_{300\text{K}}$), temperature coefficient of resistivity, at 300 K ($\alpha_{300\text{K}}$) R_S is the anomalous Hall coefficient deduced from the analysis of Hall effect and magnetization measurements for decagonal samples $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ and $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$.

	$\rho_{0.3\text{K}}$ ($\mu\Omega$ cm)	$\rho_{300\text{K}}$ ($\mu\Omega$ cm)	$\alpha_{300\text{K}}$ (10^{-4} K ⁻¹)	R_S 10^{-7} m ³ /C
$T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	430±20	420±20	-1.8	3.2±0.4
$T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$	480±30	430±20	-3	4.8±0.2

high-temperature paramagnetic region of an Al-Mn phase but very different from our T phases: It is a crystalline ordered alloy³⁵ ($\text{Al}_{0.89}\text{Mn}_{1.11}$), which is a ferromagnet below $T_c = 679$ K. Now, comparing with other systems, we find the R_S is of the same sign and magnitude as the amorphous alloy highly concentrated in spins $\text{Zr}_{65}\text{Fe}_{35}$ (Ref. 36), which is a paramagnet ($R_S = 4.3 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$). In the latter case, R_S has been attributed to side jump effect. We finally comment on the sign of R_S . These spin-orbit contributions (side jump effect or skew scattering) depend on the band structure. For instance, for ferromagnets the sign of R_S is predicted and observed to change depending on the location of the Fermi level in these bands.²⁶ But in our case, the band structure is not known up to now, which prevents any prediction about the sign of R_S .

VI. MAGNETORESISTANCE

Another way to investigate the scattering of electrons by magnetic moments is to measure the magnetoresistance (MR). The MR $\Delta\rho/\rho$ is plotted as a function of magnetic field H (up to 8 T) at different temperatures (0.3–60 K) in Fig. 11. For both samples, no difference

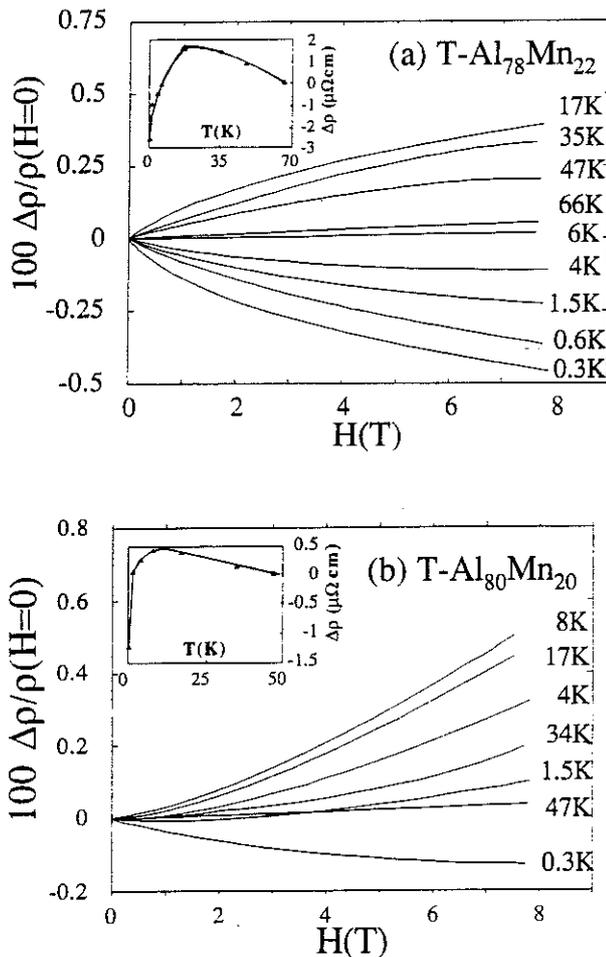


FIG. 11. Longitudinal magnetoresistance measurement in $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ and $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$. In the inset is shown $\Delta\rho = \rho(H=7\text{T}) - \rho(H=0)$ vs T .

was observed between the longitudinal and transverse MR (within our accuracy). At the lowest temperature (0.3 K), the MR for both alloys is negative. $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ presents stronger negative MR than $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and keeps negative contributions at higher temperatures. We also note that at low temperature the MR increases with temperature (from negative to positive values), while it decreases and vanishes at higher temperature (see the insert of Fig. 11).

The measured MR results from competing positive and negative contributions. First of all, we can neglect the positive *normal* MR $\Delta\rho/\rho_{\text{normal}}$ due to the Lorentz force. Indeed, at high temperature ($T > 70$ K), the MR vanishes for both samples, and also we estimate $\Delta\rho/\rho_{\text{normal}} < 10^{-10}$, which is 10^7 times lower than our data. Here

$$\Delta\rho/\rho_{\text{normal}} = (1/ne)^2 (H/\rho)^2,$$

with n being the density of carriers that we deduce from the Hall effect measurements ($n > 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). A positive MR has been reported in some amorphous magnetic alloys^{37,38} and interpreted in terms of magnetic origin. Due to the difficulties to know accurately the small variation of ρ with field ($\Delta\rho/\rho < 10^{-2}$ in 8 T), we did not succeed in quantitatively correlating the magnetization and MR data.

The negative part of the MR may be associated with magnetic contributions. The negative contribution of the MR observed at low temperature for both T phases is similar to that measured in canonical spin glasses for which the MR is found to be negative at all temperatures (1.5–77 K) and fields.³⁹ Moreover, as in our case, the magnitude $|\Delta\rho/\rho|$ increases with field and decreases with temperature, and $|\Delta\rho|$ increases with impurity (Mn) concentration. Based on an Edwards-Anderson-type model, Mookerjee⁴⁰ calculated the MR in spin glasses, and most of the characteristic features of the canonical spin glasses have been qualitatively explained.

CONCLUSION

In summary, the measured magnetic susceptibility, specific-heat, and transport properties of the pure Al-Mn T -phase $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ are consistent with the presence a low fraction of magnetic Mn sites that increase with the Mn concentration and interact through RKKY interaction. These behaviors are very similar to that of the corresponding icosahedral and amorphous phases but in striking difference with the crystalline phases of the same composition, which show no moment. The origin of local magnetic moments in QC phases is still unanswered, but it may be due to Mn clusters as proposed in Ref. 12.

The Hall coefficient $R_H = \rho_H/H$ of both decagonal phases is linear with M/H . This anomalous Hall contribution is unexpectedly strong. The order of magnitude of the linear coefficient R_S is comparable to that of amorphous paramagnetic Zr-Fe highly concentrated in spins, while our T phases contain a small number of moments. This value can be associated with a strong spin-orbit scattering unexpected in such alloys.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge fruitful discussions with F. Cyrot Lackmann, T. Klein, and D. Mayou. We also wish to

thank J. C. Grieco for preparing the samples, I. Levi (Technion Haifa-Israel) for Transmission electron microscopy (TEM) examinations, and M. Godinho for preliminary susceptibility measurement.

- ¹L. Bendersky, Phys. Rev. Lett. **55**, 1461 (1985).
- ²D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- ³P. Guyot and M. Audier, J. Microsc. Spectrosc. Electron. **10**, 575 (1985).
- ⁴J. M. Dubois, C. Janot, J. Pannetier, and A. Pianelli, Phys. Lett. A **117**, 421 (1986).
- ⁵F. Bridges, J. B. Boyce, G. M. Dimino, and B. C. Giessen, Phys. Rev. B **36**, 8973 (1987); P. J. Schurer, T. J. Van Netten, and L. Niesen, J. Phys. (Paris) **49**, 237 (1988); A. Sadoc, A. M. Flank, P. Lagarde, and J. M. Dubois, Int. J. Mod. Phys. B **1**, 133 (1987).
- ⁶S. Takeuchi and K. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn, **56**, 982 (1987); V. Kumar, D. Sahoo, and G. Athithan, Phys. Rev. B **34**, 6924 (1986).
- ⁷A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **30**, 300 (1989).
- ⁸A. Gozlan *et al.* (unpublished).
- ⁹C. Berger, A. Gozlan, G. Fourcaudot, F. Cyrot Lackmann, 10th G^{al} Conference on Condensed Matter. EPS (Lisbon, 1990) [Phys. Scr. T **35**, 90 (1991)].
- ¹⁰C. Berger, J. C. Lasjaunias, J. L. Tholence, D. Pavuna, and P. Germi, Phys. Rev. B **37**, 6525 (1988); C. Berger, K. Hasselbach, J. C. Lasjaunias, C. Paulsen, and P. Germi, J. Less Common Met. **145**, 565 (1988).
- ¹¹J. C. Lasjaunias, J. L. Tholence, C. Berger, and D. Pavuna, Solid State Commun. **64**, 425 (1987); J. C. Lasjaunias, M. Godinho, and C. Berger, Physica B **165-166**, 187 (1990).
- ¹²C. Berger and J. J. Prejean, Phys. Rev. Lett. **64**, 1769 (1990).
- ¹³F. Hippert, P. Monod, R. Bellissent, and F. Vigneron, J. Phys. (Paris) **49**, C8-235 (1988).
- ¹⁴F. L. A. Machado, W. G. Clark, D. P. Yang, W. A. Hines, L. J. Azevedo, B. C. Giessen, and M. X. Quan, Solid State Commun. **61**, 691 (1987); F. L. A. Machado, W. W. Kang, P. C. Canfield, W. G. Clark, B. C. Giessen, and M. X. Quan, Phys. Rev. B **38**, 8088 (1988).
- ¹⁵A. Gozlan, C. Berger, G. Fourcaudot, J. C. Grieco, F. Cyrot-Lackmann, and P. Germi, Solid State Commun. **75**, 417 (1990).
- ¹⁶W. W. Warren, H.-S. Chen, and G. P. Espinosa, Phys. Rev. B **34**, 4902 (1986).
- ¹⁷See, e.g., *Hyperfine Interactions*, edited by A. J. Freeman and R. C. Frankel, (Academic, New York, 1967).
- ¹⁸B. Caroli, and A. Blandin, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 503 (1966).
- ¹⁹V. Cannella, in *Amorphous Magnetism I* edited by H. O. Hooper and M. de Graaf (Plenum, New York 1973), p. 195.
- ²⁰U. Larsen, Solid State Commun. **22**, 311 (1987).
- ²¹M. Godinho, C. Berger, J. C. Lasjaunias, K. Hasselbach, and O. Bethoux, J. Non-Cryst. Solids **117-118**, 808 (1990).
- ²²J. Souletie and R. Tournier, J. Low Temp. Phys. **1**, 95 (1969).
- ²³L. E. Wenger and P. H. Keesom, Phys. Rev. B **13**, 4053 (1976); D. L. Martin, Phys. Rev. B **20**, 368 (1980); **21**, 1902 (1980).
- ²⁴W. H. Fogle, J. C. Ho, and N. E. Phillips, J. Phys. (Paris) **39**, C6-901 (1978); R. Caudron, P. Costa, J. C. Lasjaunias, and B. Levesque, J. Phys. F **11**, 451 (1981).
- ²⁵O. Laborde, J. M. Frigerio, J. Rivory, A. Perez, and J. C. Pletnet, Solid State Commun. **71**, 711 (1989).
- ²⁶C. M. Hurd, *The Hall effect in Metals and Alloys* (Plenum, New York, 1972).
- ²⁷R. I. Joseph and E. Schlomann, J. Appl. Phys. **36**, 1579 (1965).
- ²⁸L. Berger and G. Bergmann, in *The Hall Effect and Its Applications*, edited by C. L. Chien and C. R. Westgate (Plenum, New York, 1980), p. 55.
- ²⁹A. Fert and A. Hamzic, in *The Hall Effect and Its Applications* (Ref. 28), p. 77.
- ³⁰R. C. O'Handley, Phys. Rev. B **18**, 2577 (1978).
- ³¹R. D. Barnard and I. Ul-Haq, J. Phys. F **18**, 1253 (1988).
- ³²S. P. McAlister and C. M. Hurd, Solid State Commun. **19**, 881 (1976); J. Phys. F **8**, 239 (1978).
- ³³C. M. Hurd, Contemp. Phys. **16**, 517 (1975).
- ³⁴A. Fert, A. Friederich, and A. Hamzic, J. Magn. Magn. Mater. **24**, 231 (1981).
- ³⁵B. Babic, M. Stojic, J. Konstantinovic, M. Napijalo, and L. Novakovic, J. Phys. F **14**, 3015 (1984).
- ³⁶M. Trudeau, R. W. Cochrane, D. V. Baxter, J. O. Strom-Olsen, and W. B. Muir, Phys. Rev. B **37**, 4499 (1988).
- ³⁷Y. Z. Wang, F. M. Yang, Y. S. Wu, M. Y. Feng, and W. S. Zhan, J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 1473 (1983).
- ³⁸R. R. Hake, M. G. Karkut, and S. Aryanejad, Solid State Commun. **35**, 709 (1980).
- ³⁹A. Nigam and A. K. Majumdar, Phys. Rev. B **27**, 495 (1983).
- ⁴⁰A. Mookerjee, J. Phys. F **10**, 1559 (1980).

REFERENCES CHAPITRE II

- [1]. A. Gozlan, Thèse de l'université Joseph Fourier (1991) Grenoble.
- [2]. C. Berger, J.J Préjean, Phys. Rev. Lett 64 (1990) p 1769.
J. C. Lasjaunias, J. L. Tholence, C. Berger, D. Pavuna, Solid. State. Comm. Vol 64 (1987) p 425.
J. J. Hauser, H. S. Chen, G.P. Espinosa, J. V. Warszczak, Phys. Rev. B34 (1986) p 4674.
E. Eibschutz, M. E. Lines, H. S. Chen, J. V. Warszczak, Phys. Rev. B38 (1988) p 10038
R. Bellissent, F. Hippert, P. Monod, F. Vigneron, Phys. Rev. B36 (1987) p. 5540.
- [3]. F. L. Machado, W. G. Clarck, D. P. Yang, W. A. Hines, L. Azevedo, B.C.Gessen, M. X. Quan, Solid. State. Comm, vol 61 (1987) p 691.
- [4]. A. J. Freeman, R.B. Frankel, "Hyperfine interactions", Academic Press (1967)
- [5]. J. J. Préjean, E. Carré, P. Beauvillain, J. P. Renard, J. Phys. C8 (1988) p 995.
- [6]. R. Omari, J. J. Préjean, J. Souletie, J. Phys. 44 (1983) p 1069.
- [7]. J. J. Préjean, "Dynamics of Disordered Materials", Proceeding in physics, Vol 37, Springer-verlag Berlin, Heidelberg (1989) p 242.
- [8]. J. Souletie, J.L.Tholence, J. of Mag. and Mag. Mater. 54-57 (1986) p 175.
- [9]. J. L. Tholence. Solid. State. Comm. 35 (1980) p 113.
- [10]. J. C. Martinez, Thèse de l'université Joseph Fourier (1992) Grenoble.
- [11]. A. Berton, A. Chaussy, J. Odin, J. Rammal, R. Tournier, Solid. State. Comm. 49 (1984) p. 959.
- [12]. A. Fert, A. Friederich, Phys. Rev. B13 (1976) p 397
- [13]. J. J. Rhyne, Phys. Rev 172 (1968) p 523.
- [14]. A. Fert, A. Friederich, A. Hamzic, J. of Mag. and Mag. Mater. 24 (1981) p 231
- [15]. S.Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert. Solid State Comm., vol 21 (1977) p 269.
- [16]. A. Hamzic, S.Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert, Solid State Commm, Vol 26 (1977) p 617.
- [17]. A. Hamzic, S.Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert, J. of Mag and Mag Mater 15-18 (1981) p 921.
- [18]. A. Hamzic, S.Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert, J. Phys. F8 (1978) p 1947.
- [19]. A. N. Voloskinov, Fiz. Metalloved 18 (1964) p 492.
- [20]. F.E. Maranzana, Phys Rev. 160 (1978) p 421.
- [21]. A. Fert, P. M. Levy, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) p 1538
- [22]. P. M. More, Solid. State. Comm. Vol 7 (1969) p 237
- [23]. L. Berger, Phys. Rev. B2 (1970) p 4559

- [24]. L. Kandel, Thèse de l'Université Paris-Sud, centre d'Orsay (1992)
- [25]. J. J. Préjean, M. J. Joliclerc, P. Monod, J. Phys. 41 (1980) P 427.
- [26]. B. Babic, M. Stojic, J. Konstantinovic, M. Napijalo, L. Novakovic, J. Phys. F :
Met. Phys. 14 (1984) p 3015.
- [27]. M. Trudeau, R.W. Cochrane, D.V Baxter, J. O. Strom-Olsen, W. B. Muir, Phys.
Rev. B37 (1988) p 4499
- [28]. J. Irkov, Z. Marohnic, E. Babic, P. Dubcek, J. Phys F : Met. Phys. 14 (1984) p
3023.

CHAPITRE III

MAGNETISME DANS LES PHASES STABLES ICOSAEDRIQUES : AlCuFe ET AlPdMn

Plan du chapitre

	<i>pages</i>
A. Introduction : phases quasicristalline stables.....	121
A.I. Elaboration des phases stables	121
A.I.1. <i>Dans le système AlCuFe</i>	121
C.I.1. <i>Dans le système AlPdMn</i>	123
A.II. Propriétés physiques.....	124
B. Propriétés magnétiques de l'AlCuFe	127
B.I. Introduction : susceptibilité alternative de trois échantillons.....	127
B.II. Echantillon diamagnétique : Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ lingot.....	130
B.II.1. <i>Comportement général</i>	130
B.II.2. <i>Analyse bas champs : existence de grains fins</i>	133
B.II.3. <i>Analyse de l'aimantation au-dessus de 0,5 Tesla</i>	137
B.III. Etude du composé Al _{62,5} Cu ₂₅ Fe _{12,5} lingot et rubans.....	143
B.III.1. <i>Mesures d'aimantation : analyse comparative</i>	143
B.III.2. <i>Effet du recuit : Al_{62,5}Cu₂₅Fe_{12,5} lingot</i>	146
B.III.3. <i>Analyse de la susceptibilité alternative</i>	147
B.IV. Aimantation des grains.	153
B.V. Conclusion : quel magnétisme dans AlCuFe ?	155
Conclusion générale sur AlCuFe	157
C. AlPdMn mono-quasicristallin.....	159
C.I. Analyse des mesures d'aimantation	159
C.II. Inhomogénéité dans la composition	165
C.III. Conclusion : magnétisme dans le système AlPdMn.....	167
D. Conclusion générale.....	169
Références	171



A. INTRODUCTION : PHASES QUASICRISTALLINES STABLES

A - I. ELABORATION DES PHASES STABLES

Les premiers alliages quasicristallins ne pouvaient être obtenus que par des techniques d'amorphisation (hypertrempe, pulvérisation). On obtenaient des phases icosaédriques ("i") ou décagonales ("T") métastables et contenant de nombreux défauts structuraux. Ces défauts ne pouvaient être éliminés par des traitements thermiques sous peine de recristallisation (si ce n'est partiellement dans les phases T-AlMn où un recuit modéré est possible).

La découverte d'une phase stable dans le diagramme d'équilibre de l'alliage AlLiCu, a permis d'obtenir d'autres quasicristaux stables par des procédés classiques. Dans des conditions favorables, des échantillons de taille centimétrique peuvent être obtenus par des méthodes d'élaboration conventionnelles. La phase icosaédrique est une phase du diagramme d'équilibre de l'alliage. On peut aussi obtenir ces systèmes par hypertrempe : dans le système AlPdMn, la phase icosaédrique est monophasée même juste après la trempe. Par contre pour le système AlCuFe, un traitement thermique par recuit est nécessaire pour avoir une phase pure. La stabilité de la phase dépend de la composition nominale de l'alliage de départ et de la température de recuit.

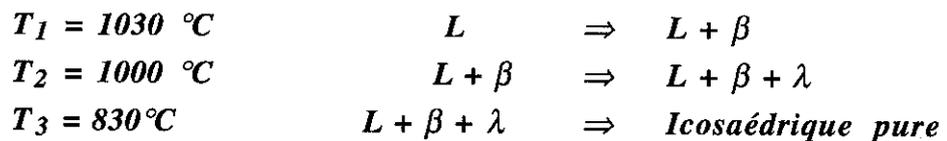
A - I - 1) Le système AlCuFe

La phase icosaédrique dans cet alliage apparaît dans une large gamme de concentrations conjointement avec une ou deux phases cristallisées dans les proportions en accord avec les règles d'équilibre. Mais la phase icosaédrique *monophasée* n'existe que dans un domaine *très restreint* [1] autour de la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ou au voisinage du composé $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$. Le brut de trempe est toujours biphasé : la phase icosaédrique, présentant un fort degré de désordre, est accompagnée par une petite quantité d'une phase cubique simple β de type FeAl qui est éliminée facilement par un recuit à basses températures (600°C pendant 1 h). Le temps de relaxation des défauts

de trempe est très rapide mais le perfectionnement de la phase icosaédrique est plus lent : par exemple l'état icosaédrique parfait n'est obtenu qu'après un recuit de 13 h à 800°C pour Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ [2] alors qu'il faut 10 jours pour un recuit à 700°C.

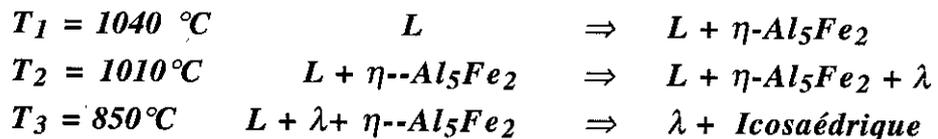
En règle générale il est nécessaire de faire un recuit à une température proche de la température qui correspond à l'apparition de la phase liquide.

La phase icosaédrique est thermodynamiquement stable, mais elle ne se forme pas directement à partir du liquide. Elle fait intervenir différentes *réactions péritectiques* dont la nature dépend de la composition initiale du liquide. Par exemple, pour des compositions proches de Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} (en partant du liquide en fusion L), la phase icosaédrique se forme à partir des phases cristallines λ-Al₁₃Fe₄ et β-AlFe(Cu) selon le processus [2] suivant :



Il est possible d'obtenir des échantillons monophasés de taille centimétrique, mais la réaction qui donne lieu à la phase icosaédrique est péritectique [3,4], ce qui rend difficile la croissance de gros mono-quasicristaux. Actuellement des lingots poly-quasicristallins (d'environ 1 cm de long et de 4 mm de diamètre) ont pu être obtenus.

Pour la composition Al₆₀Cu₂₀Fe₁₅, découverte par Tsai et al [5], trois pics exothermiques sont observés [6]:



Ainsi cette composition ne peut pas exister dans une structure icosaédrique monophasée.

A - 2) Le système AlPdMn

Dans ce système, on obtient des phases icosaédriques pures de bonne qualité structurale même après hypertrempe. En plus de sa qualité structurale cet alliage présente un bon ordre chimique. Il permet également d'obtenir des phases décagonales stables. On peut obtenir des phases icosaédriques dans AlPdMn pour des concentrations de Mn comprises entre 7.5 et jusqu'à 10 at.% Mn. Les premiers quasicristaux obtenus (de symétrie icosaédrique) se présentent sous forme de rubans. Au LEPES des phases icosaédriques pures ont été élaborées par trempe sur roue [2,3] pour les alliages $Al_{1-x-y}Pd_xMn_y$ ($x = 22, 21, 19$ et $y = 7.5, 8.5, 10$). La phase icosaédrique peut être également obtenue par refroidissement lent.

A l'opposé du système AlCuFe, il est possible *de faire croître des échantillons monophasés de taille centimétrique par des techniques de tirage*. Actuellement des monograins de AlPdMn peuvent croître par refroidissement à partir du mélange fondu : la phase obtenue présente dans son intégralité une symétrie icosaédrique parfaite [7].

Le degré de désordre est lié à la méthode d'élaboration, ceci est bien exposé par M. Boudart dans sa thèse [8]. Retenons tout simplement que les échantillons obtenus par trempe sur roue montrent un désordre du type phasons retenu par la trempe. L'élaboration par refroidissement lent dans un four à induction (du type creuset) présente une petite contamination. Les phases icosaédriques obtenus par croissance du type Bridgmann ou dans un four à plasma ne présentent pas de désordre de phasons. Ces dernières méthodes peuvent donner de gros échantillons monoquasicristallins, c'est pourquoi nous rappelons brièvement le principe de croissance de monograins par la méthode de **Bridgman**

Le principe de croissance [8] consiste à déplacer lentement l'interface liquide-solide le long d'un lingot. Ceci est en général réalisé en déplaçant lentement le creuset à l'intérieur d'un four présentant un gradient thermique. Les deux paramètres principaux qui vont influencer la taille des grains sont la vitesse de déplacement et le gradient de température. Un lingot de 5 à 6 cm de long et 1 cm de diamètre a pu être obtenu, la phase icosaédrique est majoritaire mais d'autres phases cristallines et quasicristalline (décagonale) sont également présentes, la partie supérieure du lingot est monophasée (structure icosaédrique). Dans cette partie supérieure (d'environ 1,5 cm de long), un

monograin ($1.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$) à été découpé, son caractère monophasé a été établi par plusieurs techniques de contrôle. Un gradient de composition en PdMn a été observé entre la partie basse ($\text{Pd}_{23.7}\text{Mn}_{7.6}$) et la partie haute ($\text{Pd}_{21.7}\text{Mn}_{9.6}$) de ce grain, la concentration en Al restant inchangée.

Cette méthode semble être la mieux appropriée pour obtenir des phases pures, cependant l'homogénéité en composition le long de l'échantillon est difficile à contrôler pour des composés de grande taille.

A - II. PROPRIETES PHYSIQUES

Contrairement aux alliages métastables, les propriétés électroniques des phases stables sont étonnantes. La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ est très faible (diminuée d'au moins un facteur 3 par rapport à la valeur calculée pour Al métal auquel s'applique le modèle des électrons libres) Le nombre de porteurs est également très petit. De grandes valeurs de résistivités électriques sont observées dans ces systèmes $AlCuFe$ [9] et $AlPdMn$ [3], leurs valeurs sont 10 à 30 fois supérieures à celles des amorphes métalliques et au moins un ordre de grandeur plus grandes que la résistivité des phases quasicristallines métastables.

Les propriétés magnétiques observées dans le système $AlCuFe$ sont assez diversifiées, elles varient d'un composé à l'autre sans aucune corrélation avec la concentration en atomes de Fer. Parfois deux échantillons de même composition (mais de provenances différentes) présentent deux comportements totalement incompatibles. Comme nous l'avons signalé, dans l'introduction générale, le composé $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ présente un comportement diamagnétique selon certains auteurs [10], signifiant un diamagnétisme orbital et de bande l'emportant sur le paramagnétisme de Pauli. Ce dernier peut se manifester au delà de 150 K. Et du paramagnétisme de Curie [11] a été également observé pour la même composition. Entre 5 K et 300 K, les trois états pour cette même composition (amorphe, cristalline et quasicristalline) présentent un comportement paramagnétique sans aucun ordre magnétique [12]. Ces différents résultats observés ne concernent pas directement la seule structure quasipériodique puisque (comme nous l'avons signalé au début du chapitre) cette composition ne peut pas exister dans une structure quasicristalline monophasée.

Les mesures effectuées [13] sur des échantillons de phase pure au voisinage de la composition (supposée parfaite) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ ont montré un petite composante ferromagnétique . Cette composante qui apparaît aussi bien dans la phase parfaite que dans le brut de trempe, a été attribuée à une phase parasite ou à du fer dissous. D'autre part, pour deux échantillons de même composition nominale mais d'origines différentes, cette composante ferromagnétique a été observée pour l'un mais pas pour l'autre.

Devant la diversité de ces résultats, nous avons choisi de faire une analyse complète (mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation statique) et de corrélérer ensuite nos résultats aux propriétés de transport effectuées *sur le même échantillon*. La même analyse étendue à d'autres concentrations nous permettra, peut-être, de déceler ce qui est

intrinsèque à la structure quasipériodique de ce qui peut provenir d'un magnétisme de phases parasites.

Dans le dernier paragraphe nous présentons les résultats de mesures d'aimantation du système AlPdMn (qui est un monograin) pour une seule composition. Le but est de comparer ces résultats aux valeurs obtenues pour les rubans [9] de différentes compositions où le comportement diamagnétique est prédominant.

B. PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'AlCuFe

B - I. INTRODUCTION : SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE DE TROIS ECHANTILLONS

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative de deux échantillons de compositions très voisines et de grande qualité structurale. Le premier de composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (recuit à 800 °C) se présente sous forme d'un lingot (polyquasicristallin) de 3 mm de diamètre et d'environ 9 mm de long. Cet échantillon a été élaboré et caractérisé par Y. Calvayrac au CECM de Vitry, il nous a été fourni par T. Klein et C. Berger après qu'ils aient effectué des mesures de transport [2]. Le second de composition très proche $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ a été fabriqué par hypertrempe suivie d'un recuit (à 800 °C) et caractérisé au LEPES par T. Klein [2] et C. Berger : il est sous forme de petits rubans (1 cm x 1 mm x 30 μ m) obtenus pour une vitesse de refroidissement de l'ordre 10^5 K/s.

Les mesures de la susceptibilité $\chi_{a.c.}(T)$ à 22 Hz (voir figure 1) ont été effectuées dans un large domaine de températures : de 5 K à 105 K pour le lingot et de 6 K à 154 K pour l'échantillon sous forme de rubans.

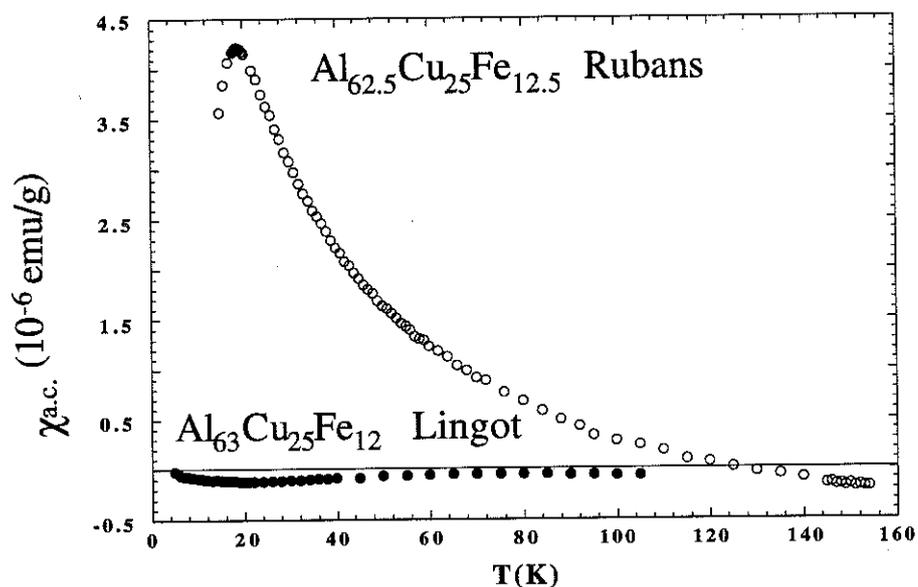


Figure 1 : Courbe de susceptibilité alternative mesurée à 22 Hz pour $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ lingot et $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ rubans

On constate que le comportement de ces deux échantillons, très proches en composition, est totalement différent en signe et en grandeur : à quoi est donc due cette différence de comportement ? Différentes hypothèses peuvent être avancées pour essayer de comprendre l'origine de cette différence :

- 1/ La composition, légèrement différente en Fer dans ces deux échantillons, peut provoquer des environnements locaux différents pour certains atomes de Fer tout en gardant une qualité d'empilement quasicristallin parfaite.
- 2/ On sait le domaine étroit en composition pour obtenir la structure quasicristalline parfaite dans le système AlCuFe. Des compositions légèrement différentes pourraient introduire des défauts en petit nombre (et donc non visibles par les techniques de contrôle structural : rayons X, neutrons). Ces défauts peuvent créer des environnements faisant réapparaître du magnétisme sur certains atomes de Fer.
- 3/ Les rubans ont un fort rapport surface sur volume contrairement au lingot : ainsi les atomes de Fer présents en surface pourraient être magnétiques pour des raisons d'environnement local différent de ce qui se passe en volume, ou pour des raisons d'oxydation.

Nous avons écarté la 3^{ème} hypothèse en mesurant la susceptibilité alternative d'un lingot [2] de même composition que l'échantillon en rubans c'est à dire $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$, également recuit à 800°C. Sur la figure 2 nous avons porté, en fonction de la température, les mesures effectuées à 22 Hz pour les deux échantillons.

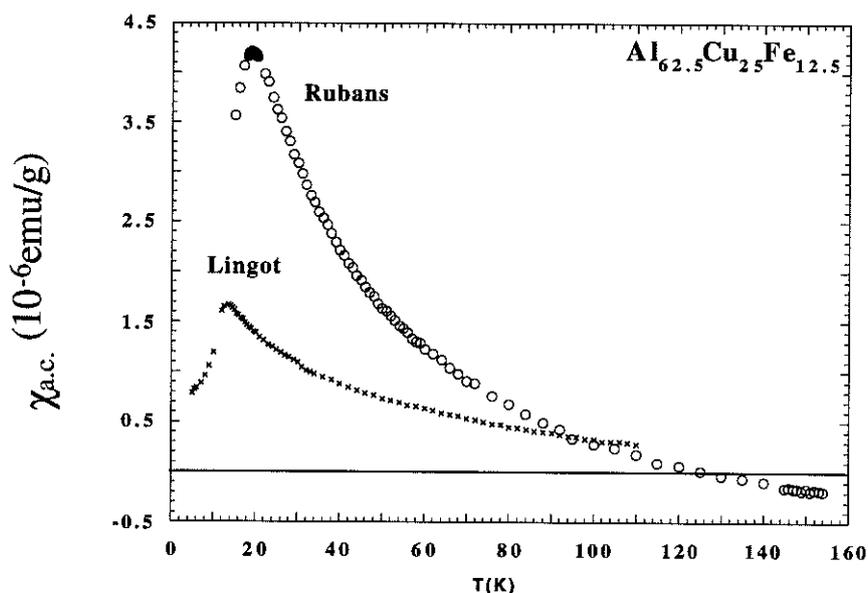


Figure 2 : Susceptibilité alternative à 22 Hz du composé $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ en fonction de la température

La réponse en susceptibilité alternative à 22 Hz, faite dans les mêmes conditions, présente qualitativement le même type de comportement pour le lingot et les rubans alors que le rapport surface sur volume est différent par des ordres de grandeurs. Les seules différences sont : le lingot est un peu moins magnétique (un facteur 2) que les rubans de même composition et la température du maximum de la susceptibilité est plus basse, elle est égale à 13.2 K pour le lingot alors qu'elle est de 18.9 K pour les rubans.

Dans la suite, nous allons d'abord nous intéresser, en détail, au comportement de l'échantillon "*diamagnétique*" $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ lingot dont nous avons pu séparer la contribution purement diamagnétique d'autres contributions additionnelles (paramagnétisme de spin et de grains en faible quantité). Cette analyse nous permettra par la suite de comprendre l'origine du signe positif de la susceptibilité à basse température ainsi que la présence des pics de susceptibilité dans les autres échantillons.

B - II. ECHANTILLON DIAMAGNETIQUE : Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ LINGOT

Dans ce paragraphe nous allons montrer que la contribution dominante de cet échantillon est diamagnétique, mais qu'il existe aussi deux contributions additionnelles positives très faibles. La première est analysée en terme de paramagnétisme classique provenant de quelques atomes de fer : environ 10^{-4} du nombre total des Fe mis dans l'échantillon. La seconde est attribuée à des grains fins en faible quantité qui sont responsables du phénomène d'hystérésis que nous observons à toutes les températures étudiées avec une aimantation rémanente présente de 4.2 K à 150 K.

B - II - 1) COMPORTEMENT GENERAL

a) Susceptibilité alternative à 22 Hz

Difficulté des mesures : signal très faible

La mesure de la susceptibilité en fonction de la température est très délicate à cause de la faible valeur du signal (la valeur maximale est de $3.4 \cdot 10^{-8}$ emu pour notre échantillon soit $1.2 \cdot 10^{-7}$ emu/g à $T = 20$ K), en plus le signal varie très peu avec la température au delà de 60 K. Pour déceler une si petite variation, nos mesures doivent être déterminées à mieux que quelques % ce qui ne serait pas possible sans prendre certaines précautions. Il faut d'abord repérer la position du porte-échantillon qui donne une contribution minimale aux mêmes valeurs de température pour ne pas avoir à la retrancher de notre signal. Cette contribution est de quelques 10^{-10} emu lorsque le porte-échantillon est bien positionné par rapport à la bobine de mesure. Cette position étant acquise il faut placer correctement l'échantillon par rapport au porte échantillon pour que le signal maximum corresponde à la position où la contribution du porte-échantillon est minimale. D'autre part le passage de l'échantillon d'une bobine à l'autre durant la mesure peut engendrer un gradient thermique, **la température** doit être contrôlée d'une façon continue : elle est **mesurée avant et après la mesure**.

Analyse des mesures

La figure 3 montre la variation de $\chi_{a.c.}$ mesurée à 22 Hz en fonction de la température, $\chi_{a.c.}(T)$ est négatif de 5 K à 110 K montrant une contribution diamagnétique. Mais

contrairement à un diamagnétique classique $\chi_{a.c.}$ semble varier notablement avec la température dans la gamme des températures 5 K à 20 K.

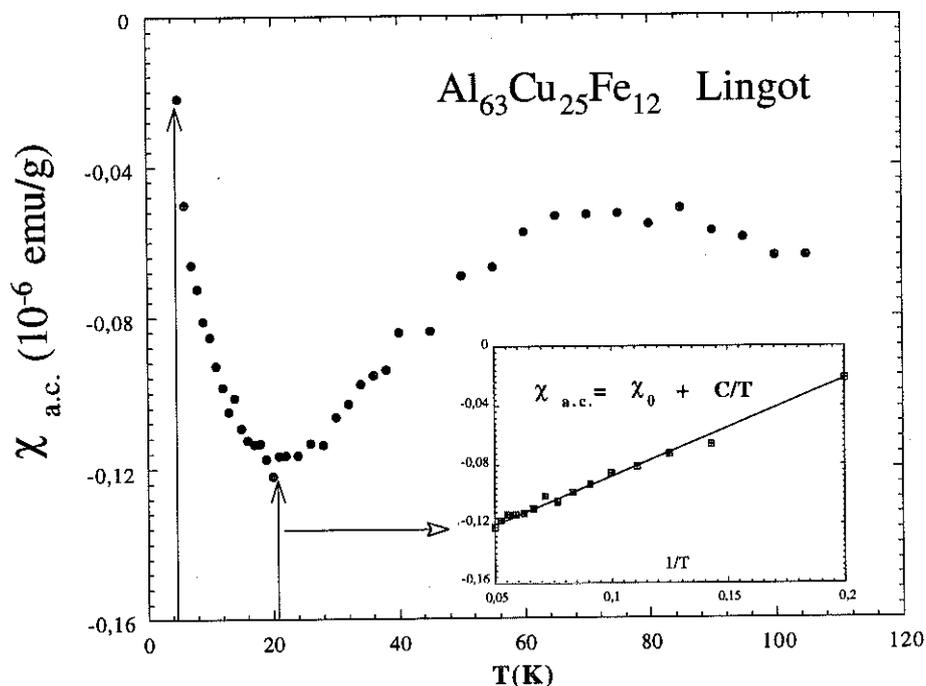


Figure 3 : Variation de la susceptibilité alternative en fonction de la température à 22Hz dans un champ de 10 oe

La remontée qu'on observe aux basses températures peut être attribuée à l'existence d'un signal positif qui vient se rajouter au signal diamagnétique. Cette contribution positive de la susceptibilité est de plus en plus importante quand la température du système diminue, ceci suggère une contribution paramagnétique additionnelle au diamagnétisme.

Nous avons donc analysé nos mesures en fonction de $1/T$ dans la zone 5 K - 20 K (voir courbe insérée), cette hypothèse de paramagnétisme additionnel semble bien vérifiée puisque $\chi_{a.c.}$ est linéaire en $1/T$:

$$\chi_{a.c.} = \chi_0 + \frac{C}{T}$$

On trouve : $\chi_0 = -1.5 \cdot 10^{-7}$ emu/g, $C = 6.5 \cdot 10^{-7}$ emu K/g (la constante de Curie déduite des mesures est environ 3000 fois plus faible que la valeur calculée en supposant tous les fers magnétiques avec un spin de l'ordre de 1).

Pour essayer de comprendre l'origine de ce comportement, et déterminer la nature des entités magnétiques présentes dans ce composé, nous avons analysé les mesures d'aimantation effectuées en grands champs et à différentes températures.

b) Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées par A. Sulpice (CRTBT) à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Métronique). Cet appareil, dont la sensibilité est de quelques 10^{-8} emu, permet de faire des mesures dans une large gamme de températures (1.7 K à 320 K) et dans des champs statiques pouvant varier de 0 à 8 Teslas. Les mesures de l'aimantation en fonction du champ ont été faites à température fixe, et ceci pour les valeurs *croissantes et décroissantes* du champ : le domaine des températures s'étend de $T = 4.2$ K à $T = 150$ K et les valeurs de H sont comprises entre 0 et 8 Teslas. La contribution du porte échantillon, mesurée aux mêmes valeurs de H et de T , est soustraite à la valeur du signal. Le résultat de ces mesures est représenté sur la *figure 4*.

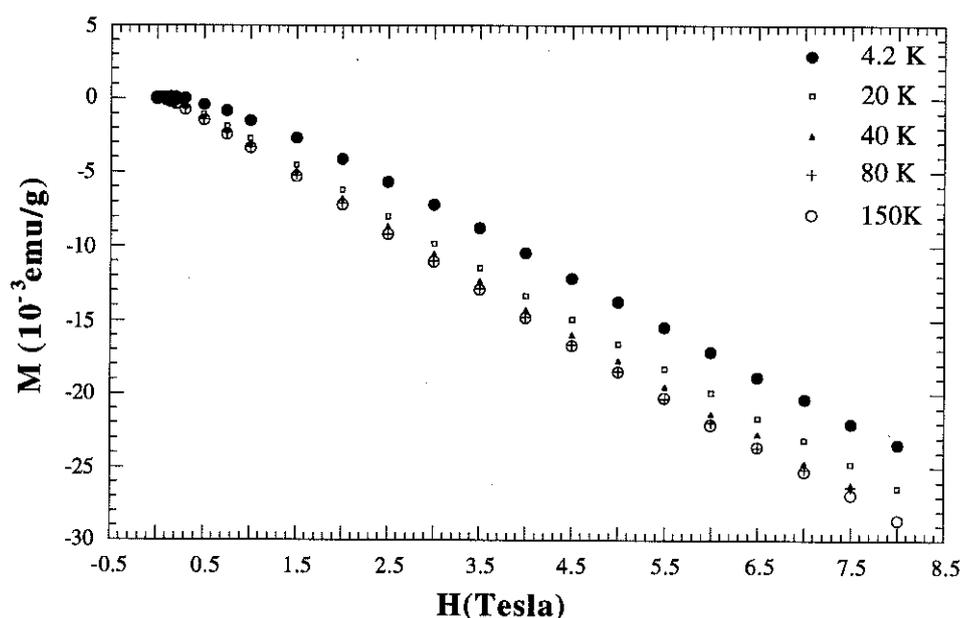


Figure 4 : Aimantation mesurée en champ statique à température fixe pour différentes valeurs de T

L'ensemble de ces courbes montre que le diamagnétisme est prédominant : en effet l'aimantation devient de plus en plus négative pour H croissant et ceci à toutes les températures. D'autre part on constate que la courbe à 150 K est presque linéaire en champ si on ne tient pas compte des faibles valeurs de H.

B - II - 2) ANALYSE BAS CHAMPS : EXISTENCE DE GRAINS FINS.

a) Aimantation

Pour les *bas champs* nous avons représenté sur la *figure 5* le détail des mesures d'aimantation pour les valeurs croissantes et décroissantes de H et ceci pour trois valeurs de T : on observe un hystérésis et ceci à toutes les températures étudiées c'est à dire de 4.2 K à 150 K (nous avons retiré aux valeurs mesurées la valeur en champ nul $M(H = 0)$ obtenue en champ croissant).

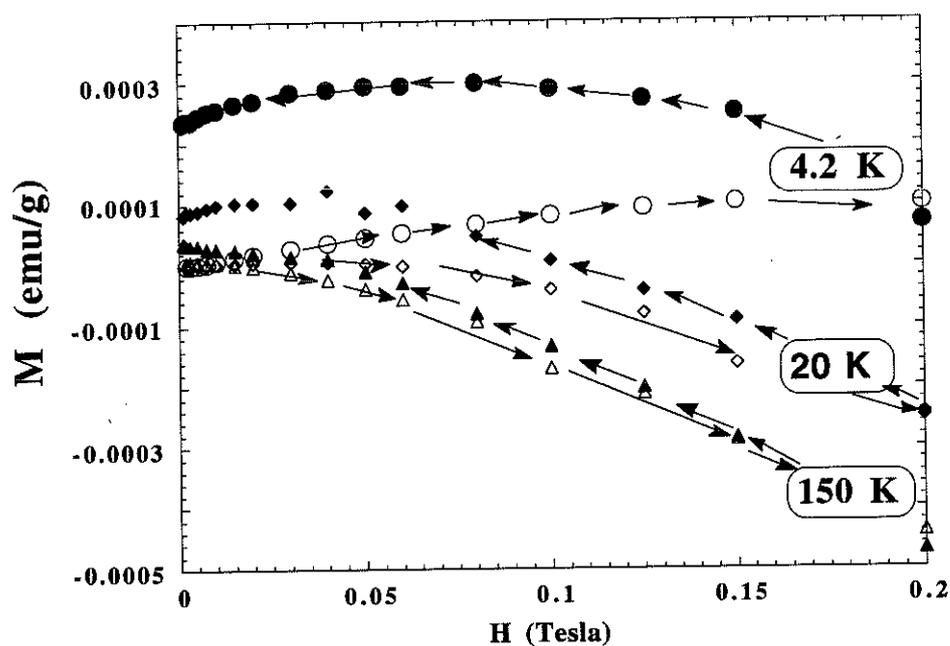


Figure 5 : courbes d'hystérésis à 4.2 K ; 20 K et 150 K

Les courbes $M(H)$ en champ croissant et décroissant se superposent au dessus de 0.5 Tesla , ceci laisse supposer que les entités responsables de l'hystérésis sont saturées en champ relativement faible.

En revenant en champ nul après avoir appliqué un champ de 8 Teslas la valeur de l'aimantation n'est pas nulle : on a *une aimantation rémanente*. Sur la *figure 6* nous montrons la dépendance en température de cette rémanente.

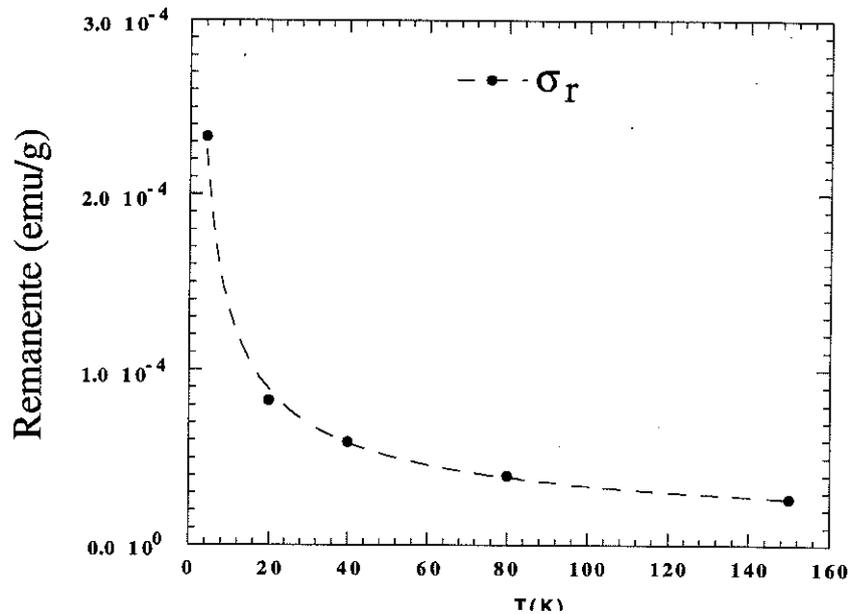


Figure 6 : Variation de la rémanente en fonction de la température

Le fait qu'une aimantation rémanente existe *au delà de 150 K* exclut la possibilité d'un comportement classique du type verre de spins (observé dans les systèmes *AlMn* quasicristallins) où l'aimantation rémanente saturée disparaît à des températures beaucoup plus basses pour des systèmes très faiblement magnétiques. De plus les champs de saturation de l'hystérésis des verres de spin à basse température sont beaucoup plus grands (plusieurs Teslas pour des transitions de phase apparaissant à quelques dizaines de Kelvin). Par contre le comportement ici observé peut être expliqué par l'existence de grains fins (paquets d'atomes de Fer magnétiques) en très faible quantité.

b) Susceptibilité alternative

Revenons maintenant à la courbe de susceptibilité $\chi_{a.c.}(T)$ (figure 3) : dans notre analyse basses températures en loi de Curie ($\chi_{a.c.} = C/T$ entre 5 K et 20 K) nous nous sommes restreint seulement à la réponse paramagnétique et nous avons négligé les autres contributions également présentes.

En effet le terme C/T ne tient compte que des spins (ou petits groupes de spins) paramagnétiques sans interactions jusqu'à basse température. Alors que l'existence d'une collection de grains fins, comme le laisse supposer l'analyse bas champs de l'aimantation, introduit une contribution supplémentaire présentant un maximum de susceptibilité alternative à une température T_m (voir annexe A). Pour des températures suffisamment inférieures à T_m , on observe généralement un comportement linéaire en température de $\chi_{a.c.}$.

Pour ce fait, nous avons choisi d'analyser nos données dans un domaine de températures plus large (entre 5 K et 50 K) selon l'expression : $\chi_0 + C/T + A T$, nous trouvons :

$$C = 8.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu K/g} \text{ et } \chi_0 = -2 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$$

Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles estimées sans tenir compte du terme $A T$, c'est à dire ($C = 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$ et $\chi_0 = -1.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$).

En retranchant la valeur négative χ_0 et la valeur C/T (paramagnétique) à la susceptibilité alternative mesurée, nous obtenons :

$$\chi_1(T) = \chi_{\text{mesurée}} - C/T - \chi_0$$

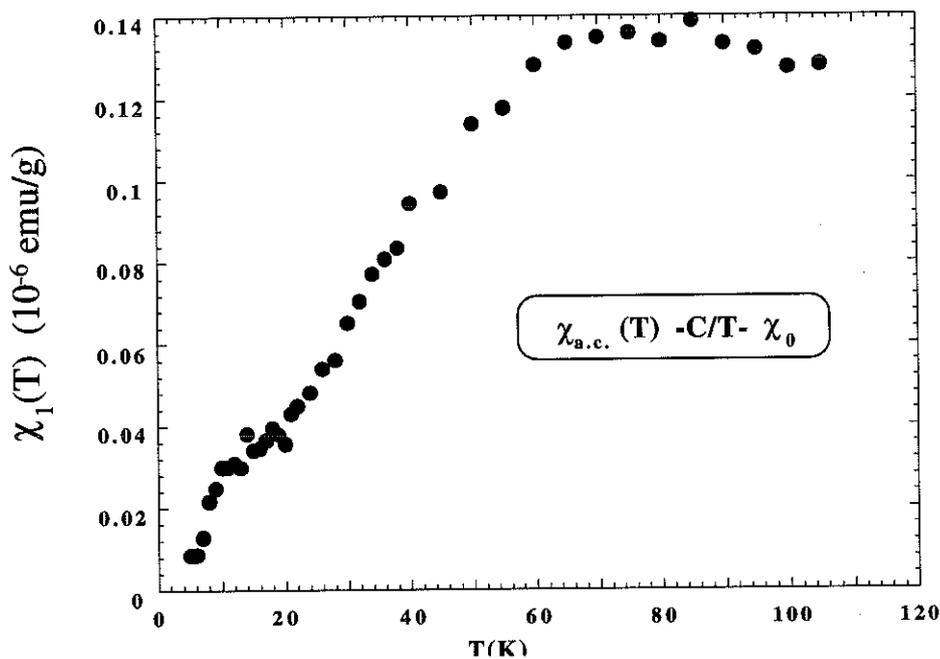


Figure 7: Réponse en susceptibilité des grains fins

On constate (figure 7) que $\chi_1(T)$ présente un maximum, arrondi, centré vers $T_m = 75 \text{ K}$: ce maximum peut être attribuée aux grains fins. Nous reviendrons sur l'interprétation de ce résultat à la fin du paragraphe IV.

A partir de l'ensemble de ces constatations, nous allons bâtir quelques hypothèses pour analyser l'ensemble de ces résultats :

a/ Les entités responsables de l'hystérésis à bas champ (grains fins)aturent au dessus de 0.5 Tesla. Ainsi au delà de cette valeur de H, leur contribution est indépendante de la température.

b/ Si on exclut les valeurs de M déterminées à des champs inférieurs à 0.5 Tesla, on constate (voir figure 4) que la courbe d'aimantation M(H) à 150 K est presque linéaire. En dessous de cette température, on s'écarte de ce comportement linéaire et les courbures qui apparaissent s'accroissent quand on baisse la température. On peut donc avancer l'hypothèse que ces contributions sont dues à un paramagnétisme résiduel, du à quelques atomes de Fer magnétiques

c/ La contribution en C/T de $\chi_{a.c.}$ déterminée entre 5 K et 20 K pourrait n'être attribuée qu'à ce paramagnétisme résiduel et non aux grains fins responsable de l'hystérésis bas champ.

Pour avancer dans l'analyse, nous allons supposer que le diamagnétisme est indépendant de la température. La cohérence du résultat final de notre analyse nous confortera dans le choix de ces hypothèses.

B - II - 3) ANALYSE DE L'AIMANTATION AU DESSUS DE 0.5 TESLA

D'après ce qui précède, nous pouvons écrire l'aimantation de notre système comme la somme de trois contributions :

$$M_m(H,T) = M_{dia}(H) + M_{para}(H,T) + M_g(H,T)$$

où $M_m(H,T)$ est la valeur mesurée de l'aimantation, M_{dia} la contribution diamagnétique supposée indépendante de la température, $M_g(H,T)$ la contribution des grains fins et M_{para} celle des spins isolés. Notre objectif est de pouvoir analyser séparément chaque terme de cette sommation.

Les courbes d'aimantation (figure 4) montrent que $M(H)$ à 150 K est linéaire en H au dessus de 0.5 Tesla. En supposant que la contribution des grains est constante au dessus de cette valeur du champ, la variation de $M(H)$ serait donc due aux entités paramagnétiques et au diamagnétisme :

$$\begin{aligned} M_m(H > 0.5T, 150K) &= M_{dia}(H) + M_{para}(H, 150K) + M_g(H > 0.5T) \\ &= A H + M_g(H > 0.5T) \end{aligned}$$

La faible valeur de C/T à 150 K nous permet de considérer que la contribution paramagnétique à cette température est linéaire en H dans la gamme de quelques Teslas et que les termes d'ordre supérieur sont négligeables. Ceci indique que M_{dia} est aussi linéaire en champ puisque $M_{dia} + M_{para}$ est linéaire en champ à 150 K. Pour obtenir la contribution M_{dia} , nous avons soustrait aux valeurs $M_m(H,T)$ mesurées à $T = 150 K$ les valeurs de $(C/T) H$ calculées pour la même température où $C = 8.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$ est la constante de Curie déterminée par $\chi_{a.c.}$. Pour $H > 0.5$ Tesla, on obtient la meilleure linéarité en H de $M_m(H, 150 K) - (C/150) H$ pour $H < 6$ Teslas. On obtient :

$$\begin{aligned} M_1(H > 0.5T) &= M_m(H, 150 K) - (C/150) H = \chi_{dia} H + M_g(H > 0.5T) \\ \text{avec : } \chi_{dia} &= -3,82 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g} \quad M_g(H > 0.5T) = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ emu/g} \end{aligned}$$

Pour la suite, dans une première approche, nous supposons que $M(H)$ est indépendant de la température, c'est à dire que :

- i) la contribution $\chi_{dia} H$ correspond bien à la réponse diamagnétique de l'échantillon et qu'elle est indépendante de la température.
- ii) la contribution de l'aimantation M_g à saturation des grains est aussi indépendante de la température.

a) Contribution paramagnétique : M_{para}

Pour une température T donnée, nous obtenons la contribution positive de l'aimantation ($M_{>0}$), qui devrait correspondre à la partie purement paramagnétique M_{para} si nos hypothèses sont justes, en retirant la valeur $M_I(H)$ déterminée à 150 K à la valeur de M mesurée à T :

$$M_{>0}(H,T) = M_m(H,T) - M_I(H)$$

Sur la *figure 8* nous avons porté l'ensemble de nos points en fonction de H aux différentes températures étudiées. Les courbes obtenues montrent qu'à hautes températures l'aimantation est linéaire en champ, aux plus basses températures ce régime linéaire se réduit aux faibles valeurs de H et l'aimantation du système se sature à des valeurs de H de l'ordre de 5 *Teslas* à 4.2 K : c'est le comportement d'un paramagnétique classique.

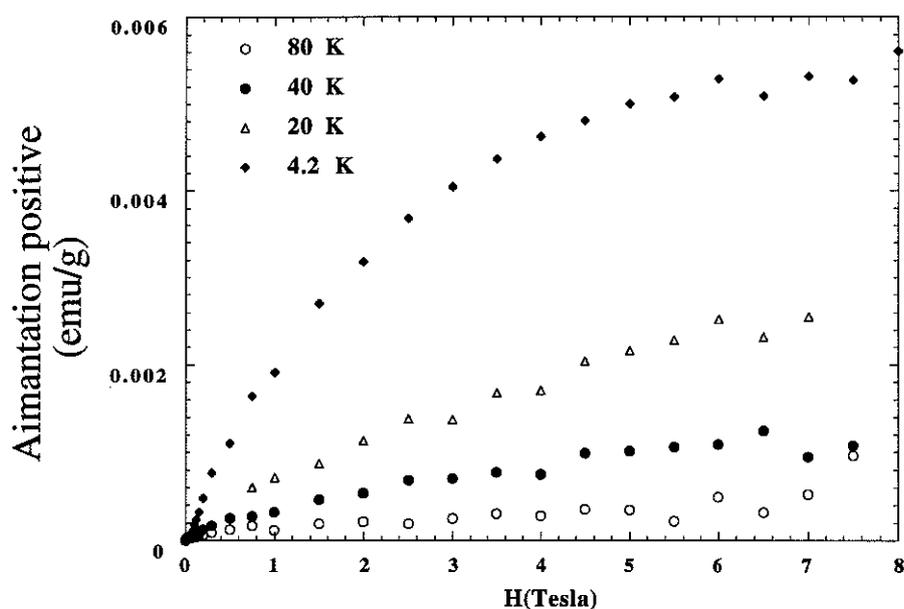


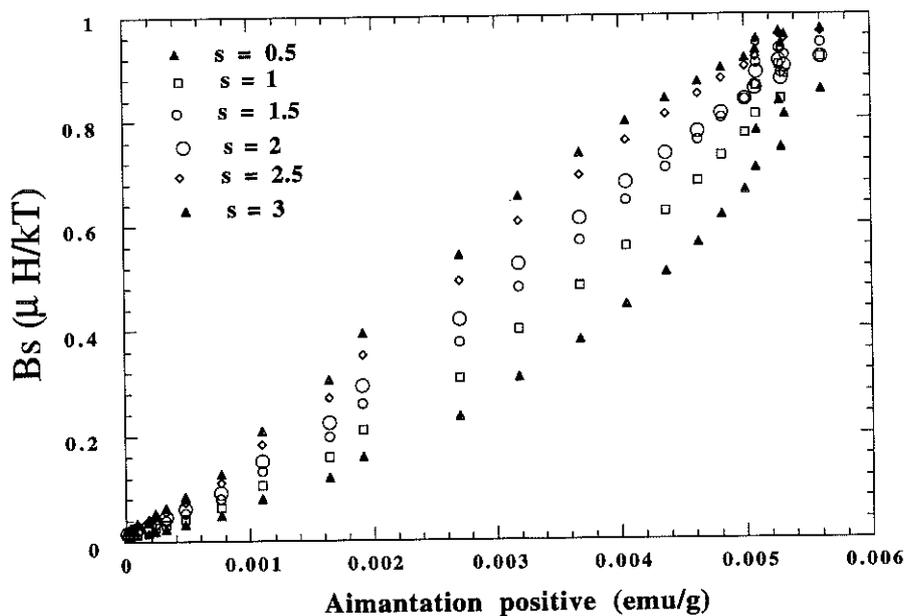
Figure 8: Contribution positive à l'aimantation en fonction du champ de 0 à 8 *Teslas*

Pour déterminer la valeur du spin s des entités qui contribuent à cette aimantation, nous avons analysé nos données à l'aide d'une fonction de Brillouin c'est à dire sous la forme :

$$M_{para} = M_{sat} B_s \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \quad M_{sat} = N_e \mu$$

où N_e est le nombre d'entités magnétiques de moment $\mu = g s \mu_B$ et M_{sat} la valeur de l'aimantation à la saturation.

Ce qui nous intéresse est de savoir si $M_{>0}$ est linéaire en B_s pour une valeur s donnée du spin. Pour ce fait nous avons tracé $B_s \left(\frac{\mu H}{k T} \right)$ en fonction $M_{>0}$ pour plusieurs valeurs de s , la *figure 9* montre le résultat obtenu pour $T = 4.2 K$ et ceci pour des champs compris entre 0 et 8 *Teslas* : nous constatons que nous n'obtenons pas une linéarité sur toute la gamme de champs quelque soit la valeur de s prise.



*Figure 9: Fonction de Brillouin calculée à $T = 4.2 K$ pour plusieurs valeurs du spin (s) en fonction de $M_{>0}$ entre 0 et 8 *Teslas**

Les courbures inverses qu'on observe pour $s = 1/2$ et $s = 6/2$ montrent que la valeur du spin s des entités qui contribuent au paramagnétisme est comprise entre $s = 1$ et $s = 5/2$.

Nous avons repris le même diagramme pour $H > 0.5$ *Tesla*, pour ne pas être gêné par la contribution de l'hystérésis dans M_m , et pour $H < 6$ *Tesla* car les données au dessus de 6 *Teslas* apparaissent peu précises (voir *Figure 8*). La linéarité de B_s vs. $M_{>0}$ (voir *figure 9 bis*) est meilleure pour $s = 2$. Nous obtenons une droite :

$$M_{>0} = M_{sat} B_2 \left(\frac{g s \mu_B H}{k T} \right) + M'_0$$

avec : $M_{sat} = 5.71 \cdot 10^{-3}$ *emu/g* et $M'_0 = 3.9 \cdot 10^{-4}$ *emu/g*.

Nous notons que si nos hypothèses de départ étaient *totalemment* justes, on devrait trouver $M'_0 = 0$ puisqu'en retranchant M_1 à M mesurée, on ne devrait plus avoir de contribution de grains fins qui était contenue dans M_1 (via M_g). Ceci signifie que l'aimantation à saturation des grains peut dépendre de la température. Néanmoins, l'ordre de grandeur de M_g déterminé à 150 K et de M'_0 est très faible devant les autres contributions diamagnétique et paramagnétique. Nous en concluons que nos analyses de ces dernières contributions ne sont pas affectées par une éventuelle dépendance en température de M_g .

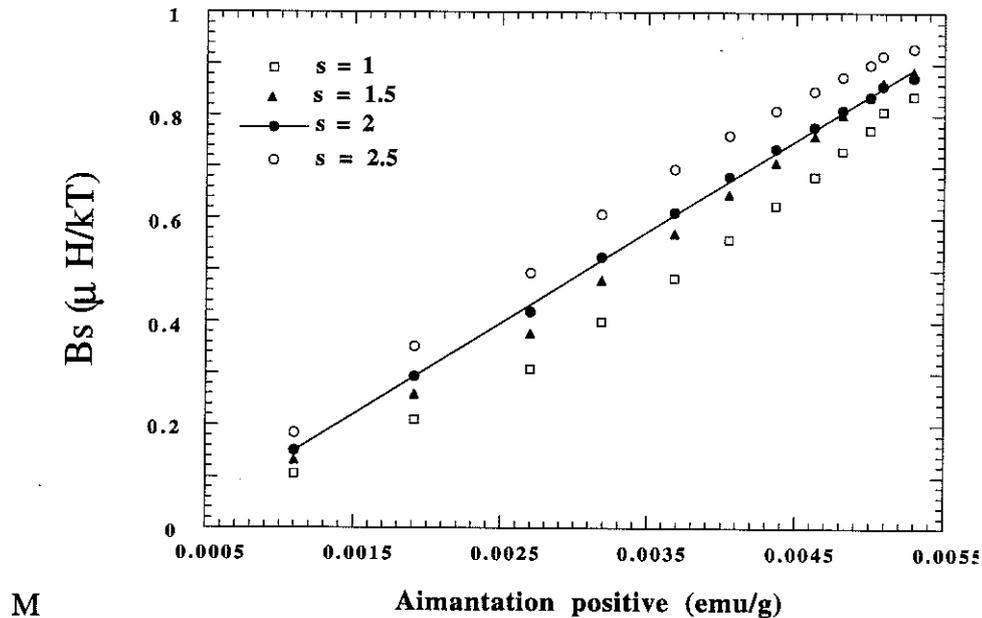


Figure 9 Bis

Le nombre N_e , d'atomes de Fer porteurs d'un moment magnétique μ , que nous avons déduit à partir de la valeur de M_{sat} est très petit. En effet nous trouvons : $N_e = 9 \cdot 10^{-6}$ du nombre total des atomes contenus dans l'échantillon ce qui correspond à une très faible fraction d'atomes magnétiques soit l'équivalent de $8 \cdot 10^{-5}$ du nombre total des atomes de Fer.

La valeur de la constante de Curie, $C = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ emu K/g}$, que nous avons calculée pour $s = 2$ à partir de l'expression : $N_e(g\mu_B)^2 s(s+1)/3k_B$ est, à 10 % près, égale à celle déduite par la mesure de la susceptibilité alternative, soit $8.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu K/g}$, et qui nous avait servi, par soustraction aux valeurs mesurées de $M(H)$ à 150 K, à déduire la partie diamagnétique (la valeur de C/T à 150 K ne représentant que quelques pourcent de χ_{dia}). Ce résultat nous laisse supposer que la façon dont nous avons considéré le diamagnétisme indépendant de la température pour déterminer M_{dia} est essentiellement correcte.

Sur la *figure 10* nous avons tracé $M_{para} = M_{>0} - M'_0$ en fonction de la variable unique $\frac{\mu H}{kT}$ calculée pour $\mu = 4 \mu_B$, pour les 4 valeurs de la température. Nous n'avons pas représenté les courbes à 150 K et à 80 K à cause du domaine très restreint des valeurs de H/T pour ces températures.

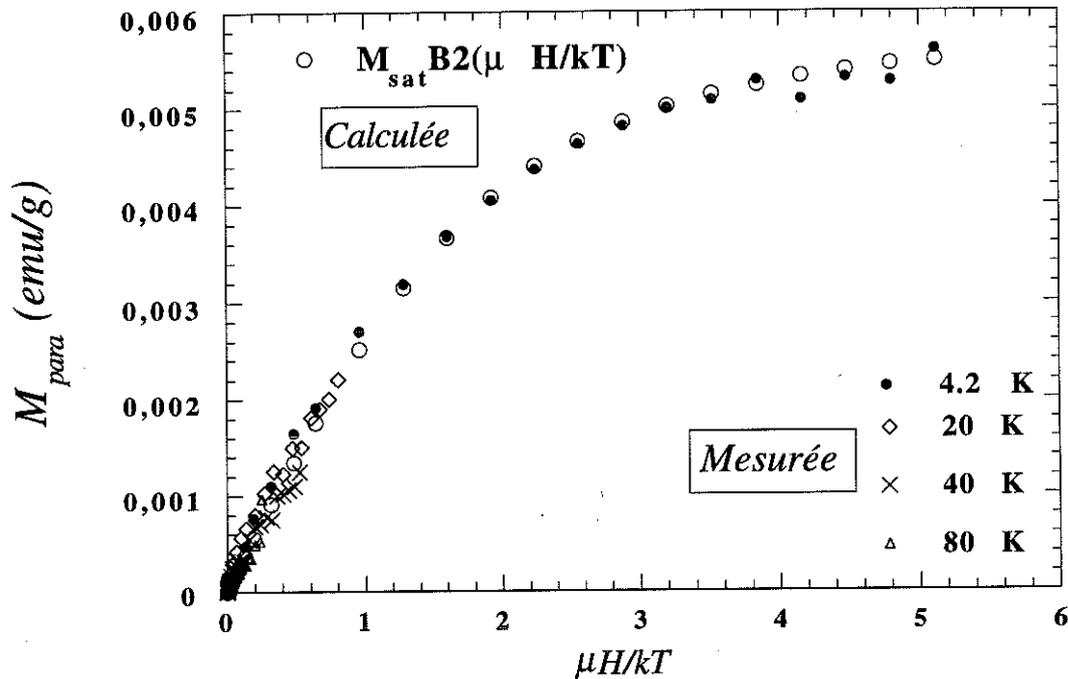


Figure 10 : Aimantation des spins libres de moment $\mu = 4 \mu_B$

Nous obtenons une courbe unique pour toutes les températures et ceci pour des valeurs de champ comprises entre 0.5 Tesla et 6 Teslas. Nous y avons rajouté la fonction $M_{sat} B_s\left(\frac{\mu H}{k T}\right)$ calculée pour $s = 2$ et $T = 4.2 K$ pour mettre en évidence la validité de l'hypothèse de départ.

b) Contribution diamagnétique

Finalemant, pour revenir sur la *cohérence de cette analyse* nous avons porté, en fonction du champ, l'aimantation M'_1 obtenue en retranchant à la valeur mesurée $M_m(H)$ la contribution paramagnétique analysée en termes de fonction de Brillouin :

$$M'_1(H,T) = M_m(H,T) - N_e \mu B_{s=2}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

Sur la *figure 11* on constate que, entre 0.5 Tesla et 6 Teslas, tous les points se regroupent, à cette échelle, sur la même courbe et ceci quelque soit la valeur de la température.

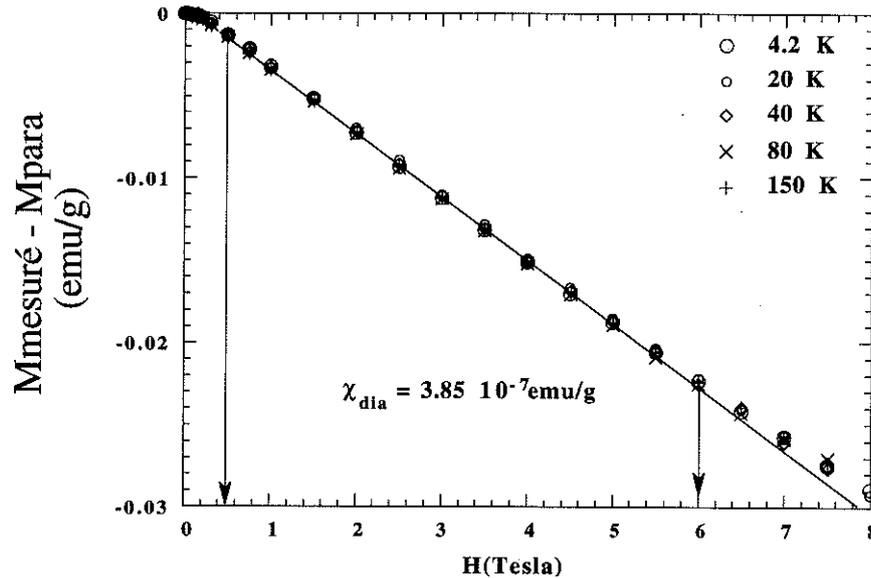


Figure 11 : Contribution négative en fonction du champ

Entre 0.5 Tesla et 5 Teslas, M'_I est linéaire en H : $M'_I = M_g + \chi_{\text{dia}} H$, où M_g , positif et de valeur très faible devant les autres contributions, correspond à la valeur saturée de l'aimantation des grains qui, comme nous l'avons vu, dépend peut-être de la température. La valeur de la pente déterminera la susceptibilité diamagnétique χ_{dia} , on trouve : $\chi_{\text{dia}} = -(3.85 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$ emu/g. La valeur de χ_{dia} que nous avons déduite est environ deux fois plus grande que celle déterminée par la susceptibilité alternative χ_0 , nous discuterons ce point par la suite (paragraphe B-III-3).

On trouve une valeur de M_g inférieure ou égale à $8 \cdot 10^{-4}$ emu/g. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe B IV.

Nous pouvons donc conclure que pour $H > 0.5$ Tesla, où l'hystérésis disparaît, l'aimantation totale de l'échantillon se décompose comme suit :

$$M(H,T) = \chi_{\text{dia}} H + N_e \mu B_s \left(\frac{\mu H}{kT} \right) + M_g (T)$$

$\chi_{\text{dia}} = -3.85 \cdot 10^{-7}$ emu/g M_g : aimantation saturée des grains $< 8 \cdot 10^{-4}$ emu/g
 $N_e = 8 \cdot 10^5$ du nombre total des Fer (N_e est le nombre de Fer magnétiques de moment $\mu = g s \mu_B$ avec $s = 2$)

B - III. ETUDE DU COMPOSE $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ LINGOT ET RUBANS

L'étude de la susceptibilité alternative ne nous a pas permis de séparer la contribution paramagnétique de celle des autres entités à cause du signal important. Ainsi nous avons préféré nous intéresser, dans un premier temps, au comportement de l'aimantation que nous savons analyser dans des champs intermédiaires.

B - III - 1) MESURE D'AIMANTATION : ANALYSE COMPARATIVE

Les mesures d'aimantation, effectuées sur le lingot $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$, ont été faites, par A. Sulpice, dans les mêmes conditions expérimentales que le lingot diamagnétique $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, et ceci pour 3 valeurs de la température (4.2 K, 40 K et 150 K). Entre 0 et 8 Teslas, (voir *figure 12*), nous obtenons les courbes suivantes :

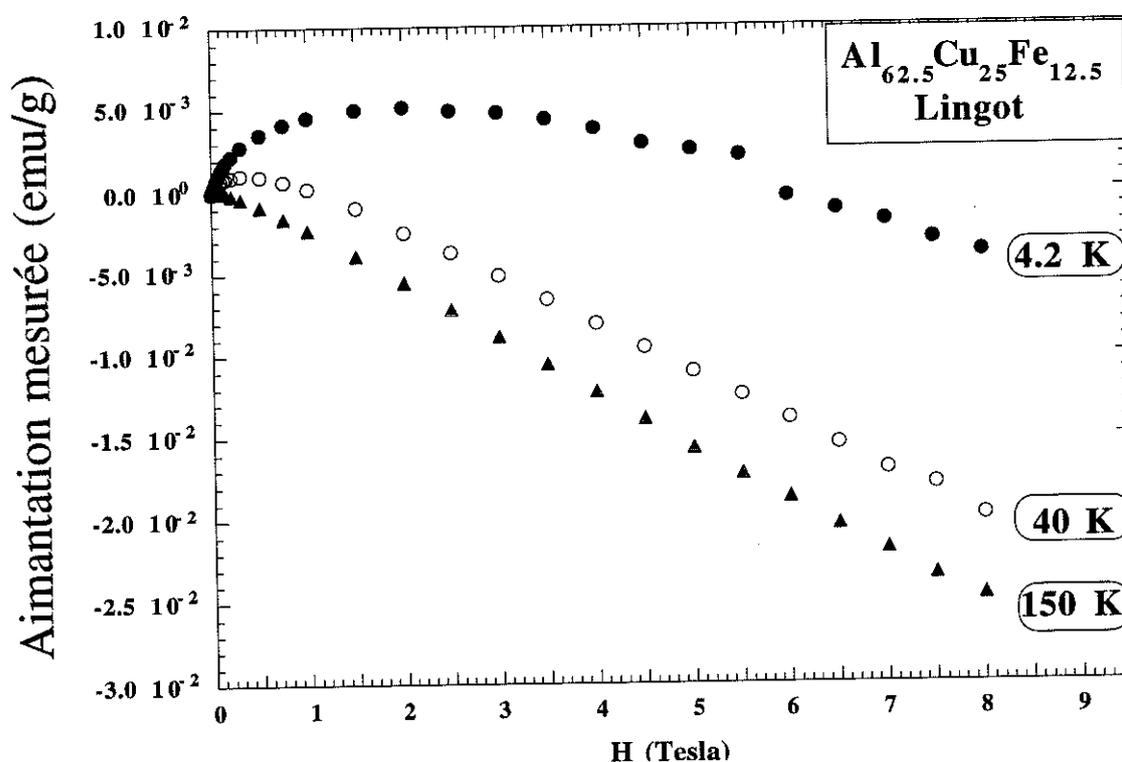


Figure 12: Variation en fonction du champ de l'aimantation mesurée à température fixe

Qualitativement ces courbes présentent le même type de comportement que le composé diamagnétique. L'aimantation mesurée à 4.2 K est positive et semble se saturer vers 2 Teslas. Au delà de cette valeur du champ le poids du diamagnétisme devient plus important et l'aimantation totale du système décroît avec le champ, cette décroissance n'est pas linéaire en champ. L'aimantation totale est alors la superposition d'une contribution diamagnétique, dominante à haute température, et d'une contribution positive qui dépend fortement du champ et de la température. Cependant la contribution positive dans ce cas est plus importante que pour le lingot diamagnétique.

Ainsi, comme pour $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ lingot, nous poserons l'aimantation égale à :

$$M(H,T) = M_g(H,T) + \chi_{dia} H + N_e \mu B_s \left(\frac{\mu H}{kT} \right)$$

Nous supposons que la contribution diamagnétique est indépendante de la composition nominale de l'échantillon, donc nous prenons la valeur mesurée sur le lingot de Vitry ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) c'est à dire : $\chi_{dia} = - 3.85 \cdot 10^{-7}$ emu/g. La *figure 13* montre la contribution positive $M_{>0} = M_m - \chi_{dia} H$, obtenue par soustraction du signal diamagnétique à la valeur mesurée de l'aimantation (M_m), en fonction du champ pour les trois valeurs de la température (on remarquera l'analogie avec la figure 8)

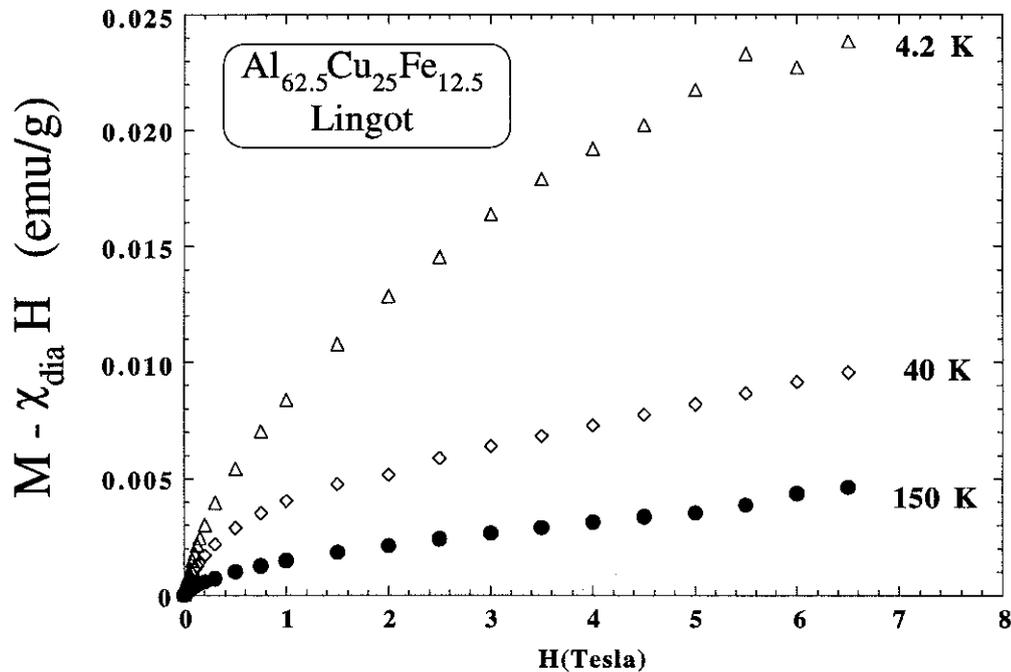


Figure 13 : Aimantation positive en fonction du champ pour $T = 4.2$ K; 40 K et 150 K

Pour les températures 40 K et 150 K, l'aimantation semble vouloir d'abord saturer en bas champ puis d'être linéaire en H en haut champ. Ce fait serait dû à la contribution des grains qui est plus importante que la contribution paramagnétique dans la zone des champs faibles. Nous n'avons pas utilisé la même procédure que pour le lingot de Vitry puisque nous n'avons pas pu séparer la réponse des grains de celle des spins libres. Par ailleurs l'aimantation à 150 K n'est linéaire en champ qu'au dessus de 2 Teslas.

En utilisant la fonction de Brillouin (B_s), calculée pour plusieurs valeurs du spin s , nous avons analysé $M_{>0}$ v.s B_s entre 0.5 Tesla et 6 Teslas. Nous obtenons le meilleur accord pour $s = 1$ et $M_{sat} = 2.28 \cdot 10^{-2}$ emu/g, ce qui donne :

$$M_{>0} = M_0 + M_{sat} B_1(\mu H/kT).$$

Pour avoir la contribution paramagnétique pure il faut retrancher la valeur de l'aimantation saturée des grains soit M_0 . Sur la *figure 14*, nous illustrons le résultat obtenu :

$$M_{para} = M_{>0} - M_0 = M_{sat} B_1\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

Sur la même courbe, nous avons porté $(M_{>0} - M_0)$ et $M_{sat} B_1(\mu H/kT)$ en fonction de la variable $\mu H/k T$ calculée pour $T = 4.2$ K et $s = 1$.

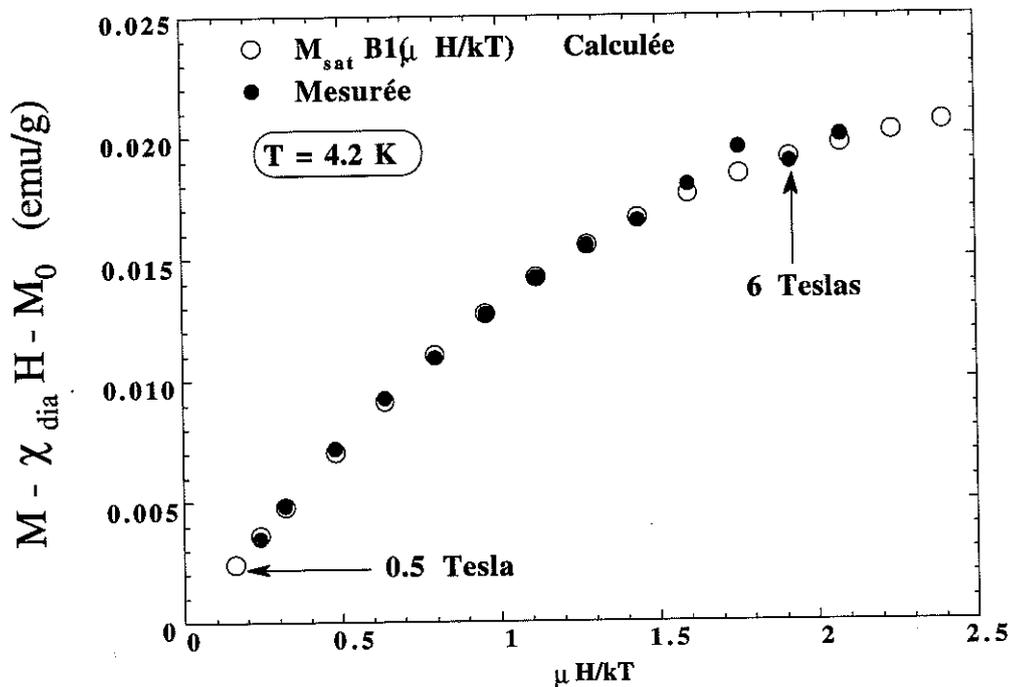


Figure 14 : Aimantation paramagnétique et fonction de Brillouin v.s $\mu H/kT$

Le nombre N_e d'atomes de Fer magnétiques, déduit à partir de $M_{sat} = N_e g s \mu_B$, est égal à $8 \cdot 10^{-5}$ du nombre total des atomes mis dans l'échantillon (environ $6 \cdot 10^{-4}$ du nombre d'atomes de Fe au lieu de $8 \cdot 10^{-5}$ du nombre des Fe dans l'échantillon de Vitry). Nous avons également calculé la constante de Curie à partir de $C = M_{sat} \frac{g(s+1) \mu_B}{3k}$, nous trouvons : $C = 3 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$ pour $s = 1$.

B - III - 2) EFFET D'UN RECUIT SUPPLEMENTAIRE:

$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ LINGOT

Les mesures d'aimantation ont été reprises pour le même échantillon après *un deuxième traitement par recuit* à la température $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (recuit fait par T. Klein dans les mêmes conditions que le premier recuit juste après la trempe). Sur la *figure 15* nous montrons le résultat de ces mesures à $T = 4.2 \text{ K}$ et $T = 150 \text{ K}$ et leur comparaison avec les mesures d'aimantation du même composé avant le traitement par recuit aux mêmes valeurs de températures.

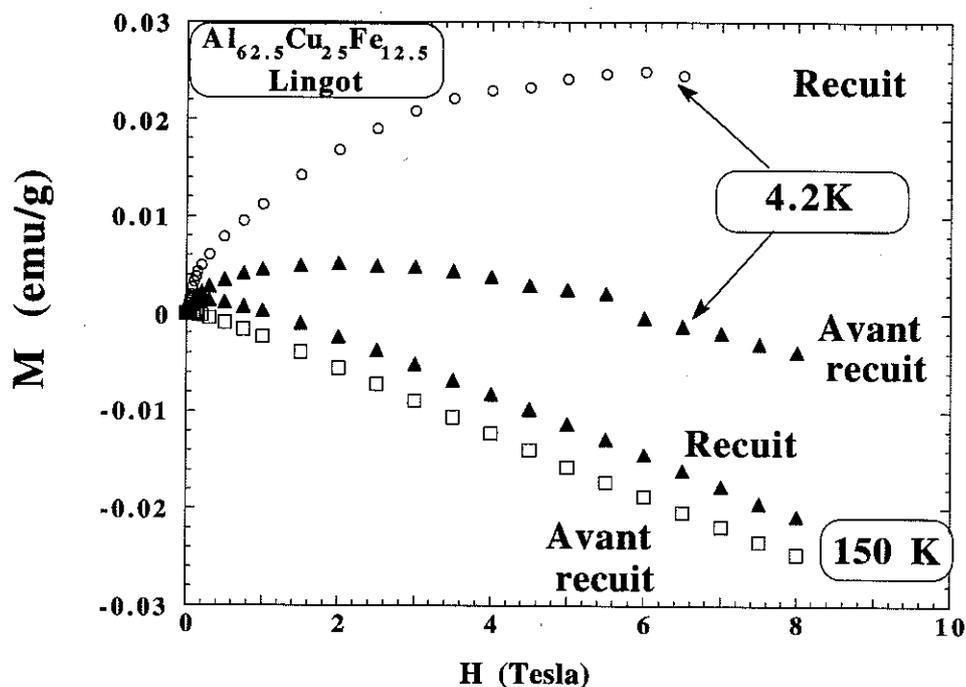


Figure 15 : Variation de l'Aimantation mesurée en fonction du champ du lingot $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ avant et après le second recuit

Nous remarquons que, pour une même température, la contribution *positive est beaucoup plus importante après le recuit. Ce qui est inattendu puisque la composition nominale est identique* et la structure quasicristalline n'est pas affectée par le recuit. L'aimantation à 150 K de l'échantillon recuit montre que le diamagnétisme est toujours prédominant à hautes températures.

L'analyse de l'aimantation en termes de trois contributions indépendantes (comme pour l'échantillon avant le recuit) nous a montré que le paramagnétisme fait intervenir les mêmes entités ($s = 1$) mais en nombre plus important puisque, $M_{sat} = N_e \mu = 49.1 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ pour le recuit et $M_{sat} = 22.8 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ avant le recuit.

Comme pour le lingot $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (Vitry), nous pouvons écrire l'aimantation du lingot $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ (LEPES) comme suit :

$$M(H,T) = \chi_{dia} H + N_e \mu B_s \left(\frac{\mu H}{kT} \right) + M_0$$

$\chi_{dia} = - 3.85 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$
 $\mu = g s \mu_B, s = 1$
 $N_e = 8 \cdot 10^5 \text{ du nombre total d'atomes (avant recuit)}$
 $N_e = 2 \cdot 10^4 \text{ du même nombre d'atomes (après le recuit)}$

B - III - 3) ANALYSE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

Le comportement en fonction de la température de la susceptibilité alternative mesurée à 22 Hz des deux échantillons de même composition, $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ rubans et lingot (après premier recuit), a été présenté au § I. Dans la suite, nous allons analyser en détail nos résultats expérimentaux.

B - III - 3 a) Maximum de susceptibilité à $T = T_m$

Rappelons tout simplement que le maximum de susceptibilité, légèrement arrondi, se produit à la température 18.9 K pour les rubans mais à une température totalement différente pour le lingot puisque $T_m = 13.2 \text{ K}$.

B - III - 3 b) Effets de la fréquence sur la température du maximum.

Nous avons également mesuré la susceptibilité alternative en fonction de la température à 240 Hz dans les mêmes conditions expérimentales qu'à 22 Hz pour $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (lingot et rubans). La figure 16 montre $\chi_{a.c.}$ en fonction de $1/T$ pour les deux fréquences étudiées.

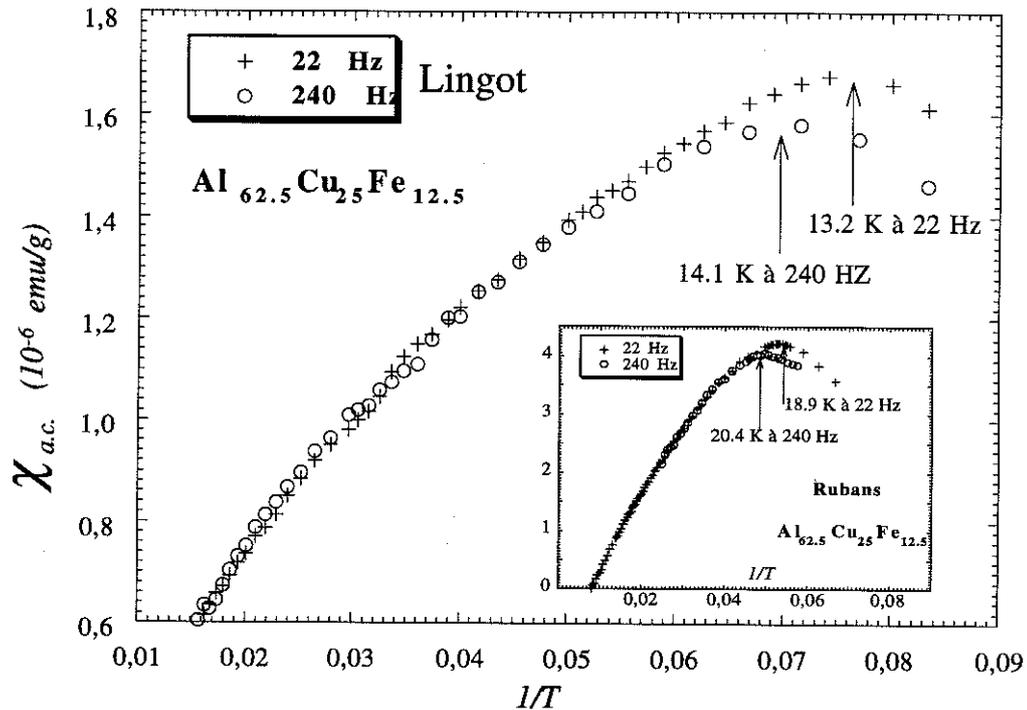


Figure 16 : Variation du maximum de la susceptibilité en fonction de la fréquence pour $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ lingot et rubans

Nous constatons que, contrairement à la phase décagonale $T\text{-AlMn}$, le déplacement en fréquence de T_m est très important puisque $\Delta T_m = 1.5 \text{ K}$ pour les rubans et $\Delta T_m = 0.9 \text{ K}$ pour le lingot lorsque la fréquence passe de 22 Hz à 240 Hz. Cette variation de 8% pour une variation de fréquence de une décade est comparable à celle obtenue pour le système $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ [14] (voir annexe A). Elle est beaucoup plus importante que dans le cas des systèmes verre de spins où existe une transition de phase et où le déplacement en fréquence dans la gamme (10 Hz, 1 KHz) est beaucoup plus faible (de l'ordre de 1% par décade). Dans ce dernier cas une loi d'Arrhénius ne peut décrire la dynamique (à moins de supposer des valeurs non physiques pour τ_0 (de l'ordre de 10^{-100} s à 10^{-40} s) mais plutôt des lois classiques de dynamique critique : $\tau = \tau_0 (T/(T-T_c))^z$.

Dans le cadre de notre hypothèse de l'existence de grains fins, nous avons essayé d'analyser nos résultats en terme d'une loi d'Arrhénius ($\tau = \tau_0 e^{(E/kT_m)}$) où T_m représenterait la température de blocage de particules quasi-indépendantes. Celle-ci donne une valeur de τ_0 de l'ordre de $10^{-16}s$ qui est sans signification physique, on s'attend plutôt à des valeurs supérieures à $10^{-13}s$. Une loi de Fulcher :

$$\tau = \tau_0 e^{(E/k(T_m - T_0))}$$

semble mieux décrire cette dépendance en fréquence puisque, en ajustant le paramètre T_0 , on aboutit à une valeur raisonnable pour τ_0 entre 10^{-12} s et 10^{-13} s. Pour τ_0 de l'ordre de $10^{-12}s$, on trouve $T_0 = 6.2$ K pour les rubans ($T_m = 18.9$ K) et $T_0 = 5.6$ K pour le lingot ($T_m = 13.2$ K). Ces résultats sont compatibles avec les résultats obtenus par D. Fiorani et al (cf annexe C) sur des particules de fer dispersées dans une matrice d'alumine amorphe. *La valeur non nulle de T_0 peut être attribuée à l'existence d'interactions entre les grains ce qui, à priori, est étonnant vu la faible concentration de ces entités. Mais une répartition inhomogène de ces grains peut faire que des grains, proches voisins, peuvent interagir entre eux.*

B - III - 3 c) Loi de Curie-Weiss

Le diagramme $\chi_{a.c.} = f(1/T)$, figure 17, montre qu'une variation linéaire en $1/T$ ne peut être valable que dans le domaine des hautes températures.

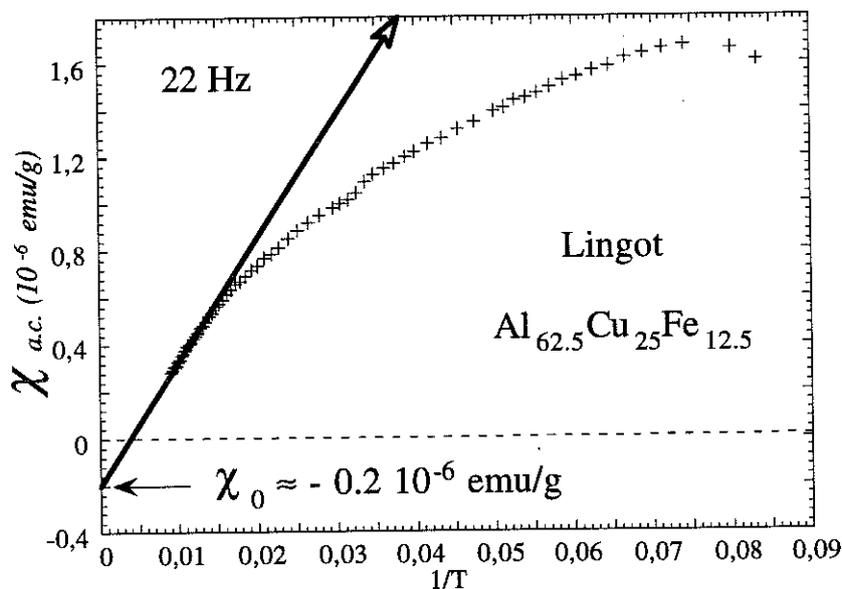


Figure 17 : Susceptibilité alternative mesurée à 22 Hz en fonction de $1/T$ pour $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ Lingot

On s'écarte du comportement linéaire pour $T < 64$ K. En extrapolant la zone linéaire vers T infini, on trouve une valeur négative $\chi_0 = -2 \cdot 10^{-7}$ emu/g.

Pour comprendre la contribution des grains à la susceptibilité, nous avons soustrait à $\chi_{a.c.}$ (mesurée) cette valeur de χ_0 et la contribution paramagnétique des spins libres $\frac{C_{spins\ libres}}{T}$ calculée à partir de nos estimations de N_e et S déduites des mesures d'aimantation précédentes ($C_{spins\ libres} = 3 \cdot 10^{-6}$ emu/g). Sur la figure 18, nous avons porté $\chi_1(T) = (\chi_{a.c.} - \chi_0 - C_{spins\ libres}/T)^{-1}$ en fonction de T :

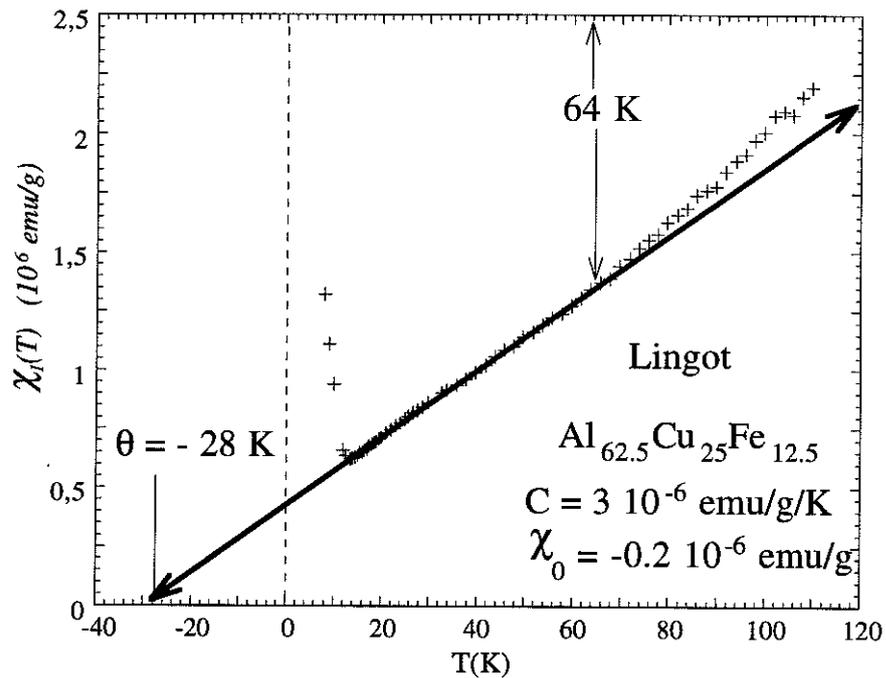


Figure 18 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ lingot

i) $T > 64$ K, nous avons une loi de linéaire en T :

$$\chi_{a.c.} - \chi_0 - \frac{C_{spins\ libres}}{T} = \frac{C'}{T}$$

où $C' = C_{\text{grains sans interactions}} = 5 \cdot 10^{-5}$ emu/g est la constante de Curie des moments des grains.

ii) $T < 64$ K, on pourrait interpréter le changement de régime par une loi de Curie-Weiss

$$\chi_{\text{grains}} = \chi_{a.c.} - \chi_0 - \frac{C_{spins\ libres}}{T} = \frac{C''}{(T - \theta)}$$

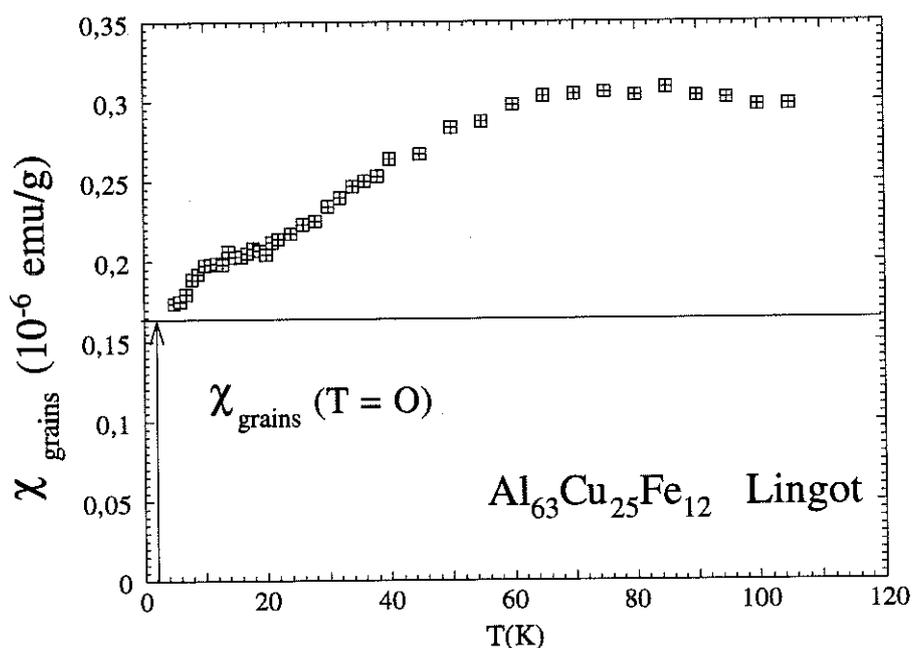
où $\theta \approx -27 \text{ K}$ rendrait compte des interactions entre les grains à basse température. Mais cette interprétation statique est peu crédible car on a une distribution des températures de blocage (voir annexe C) et à $T < 64 \text{ K}$, on risque d'être en régime hors équilibre. Ceci d'ailleurs se voit sur la figure 16 où les courbes $\chi_{a.c.}$ obtenues à 22 Hz et à 240 Hz s'écartent l'une de l'autre quand on baisse la température en dessous de 50 K .

B - III - 3 d) Discussion : différence entre χ_0 et χ_{dia}

Nous avons signalé à la fin du paragraphe B II 3 que nous allons discuter l'origine de la différence entre la valeur de χ_0 (négative) obtenue par les mesures alternatives et celle de χ_{dia} déduite des mesures statiques au dessus de 0.5 Tesla . En fait, dans notre estimation de χ_{dia} , nous avons analysé l'aimantation pour des champs supérieurs à 0.5 Tesla , à cette valeur du champ l'aimantation des grains est saturée et nous avons ôté leur contribution à l'aimantation pour notre analyse. Pour le lingot de Vitry, nous avons analysé la contribution des grains comme étant donnée par :

$$\chi_{\text{grains}} = \chi_{a.c.} - \chi_{dia} - C/T$$

où C est la constante de Curie des spins libres. On constate qu'à $T = 0$ la valeur de χ_{grains} est non nulle alors qu'à cette température les moments des grains sont sensés être bloqués.



A $T=0$, le moment résultant d'un grain peut être gelé dans une direction. Mais on peut avoir une aimantation non nulle en très petit champ dans un des cas suivant :

- Dans un grain, les spins ne sont pas parfaitement alignés entre eux, dû à des interactions autres que purement ferromagnétiques.

- On peut également imaginer que ces grains ont un moment résultant qui fait un angle (autre que zéro ou π) avec la direction du champ, un champ de faible intensité va légèrement écarter la direction du moment sans que ce dernier ne bascule en direction opposée.

- On peut aussi supposer que les grains sont ferromagnétiques, mais non monodomaines, et qu'un petit champ ferait déplacer les parois.

Au delà de 0.5 Tesla, on observe une saturation des moments, ce qui signifie (dans nos hypothèses) que tous les grains ont un moment parallèle au champ et que tous les spins dans un même grain sont parallèles.

Ainsi la valeur de χ_0 contient, en plus de la valeur purement diamagnétique, la contribution positive (non nulle) des grains à température nulle. Donc à température nulle on peut poser χ_0 égal à :

$$\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_{grains} (T = 0)$$

avec $\chi_{dia} = -3.85 \cdot 10^{-7}$ emu/g obtenu par nos analyses d'aimantation en grand champ statique.

B = III - 3 e) Conclusion des résultats de susceptibilité alternative

Cette analyse de la susceptibilité alternative et de l'aimantation, en parallèle avec l'analyse d'un système de grains fins (annexe C), nous permet de comprendre l'origine du maximum de la susceptibilité alternative à la température T_m (observé dans nos échantillons), ce maximum est dû à la présence de petits paquets magnétiques d'atomes de Fer (grains fins) formés durant la fabrication de ces échantillons. La différence entre les valeurs de T_m obtenues dans le cas des deux échantillons de même composition ($Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$) lingot et rubans peut s'expliquer par une différence de la largeur des distributions des barrières d'énergie W_g (la répartition des petits paquets d'atomes de Fer étant aléatoire).

B - IV AIMANTATION DES GRAINS : M_g

L'excès d'aimantation par rapport à la contribution paramagnétique et la valeur diamagnétique nous donne la contribution M_g des grains : cette valeur est donc égale à :

$$M_g(H,T) = M_m(H,T) - \chi_{dia} H - N_e \mu B_s \left(\frac{\mu H}{kT} \right)$$

Nous avons représenté sur la même courbe (figure 19) M_g en fonction de H pour les lingots $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (Vitry) et $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ (LEPES), nous y avons rajouté la contribution du deuxième lingot après le recuit. Nous avons choisi de représenter nos résultats obtenues pour la température $T = 4.2$ K pour pouvoir faire une comparaison entre les 3 échantillons.

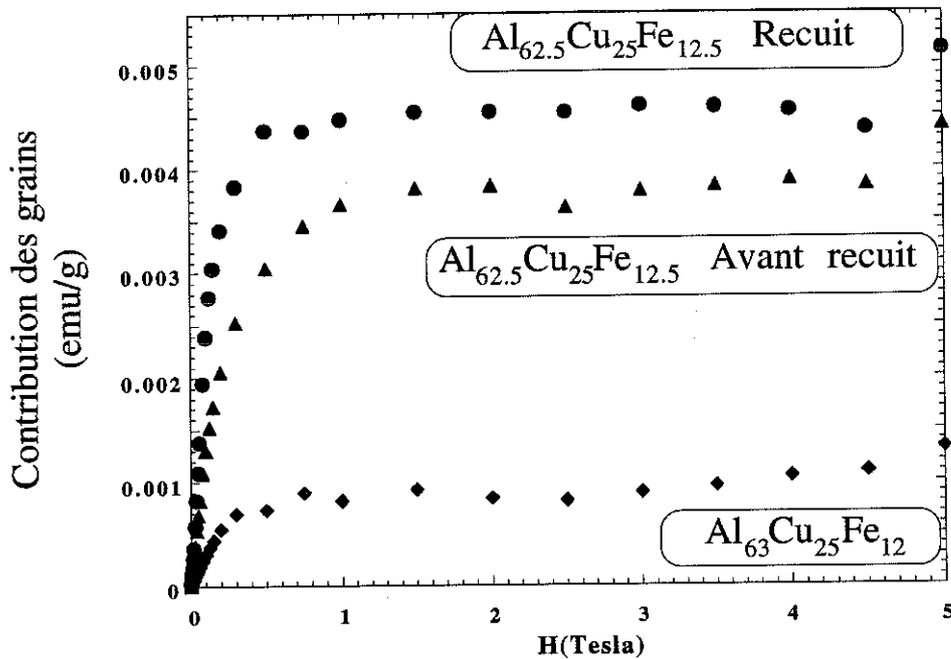


Figure 19 : Contribution des grains à $T = 4.2$ K

Cette courbe montre que l'aimantation de ces entités saturent dans un champ H_0 inférieur à 0.5 Tesla. Pour l'échantillon recuit, H_0 est légèrement plus petit. La valeur saturée de l'aimantation $M_0 = M_g(H_0)$ est beaucoup plus faible que l'aimantation à saturation ($N_e \mu$) des spins ou paquets de spins libres :

$H > 0.5$ Tesla, $M_g = M_0$: $M_0 = 0.0008$ emu/g $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ $M_0 = 0.0035$ emu/g $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ $M_0 = 0.0045$ emu/g $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ après recuit
--

Nous n'avons pas mesuré la susceptibilité du composé $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ après le recuit, mais nous constatons (figure 19) que la pente initiale de $M_g(H)$ à $T = 4.2 K$ est plus grande après le recuit. Ceci peut laisser supposer que le traitement par recuit provoque un réarrangement des entités magnétiques s'il s'agit de ces mêmes entités avant le recuit (c'est à dire formés durant la fabrication de ces échantillons), ou bien le recuit fait réapparaître du magnétisme sur d'autres atomes de Fer et d'autres paquets se sont formés.

La figure 20 représente la variation en fonction de la température de l'aimantation rémanente, obtenue en champ nul après avoir appliqué un champ de 8 Teslas, pour les trois lingots étudiés. Comme le montre la figure, nous ne disposons pas de suffisamment de points pour pouvoir faire une analyse détaillée.

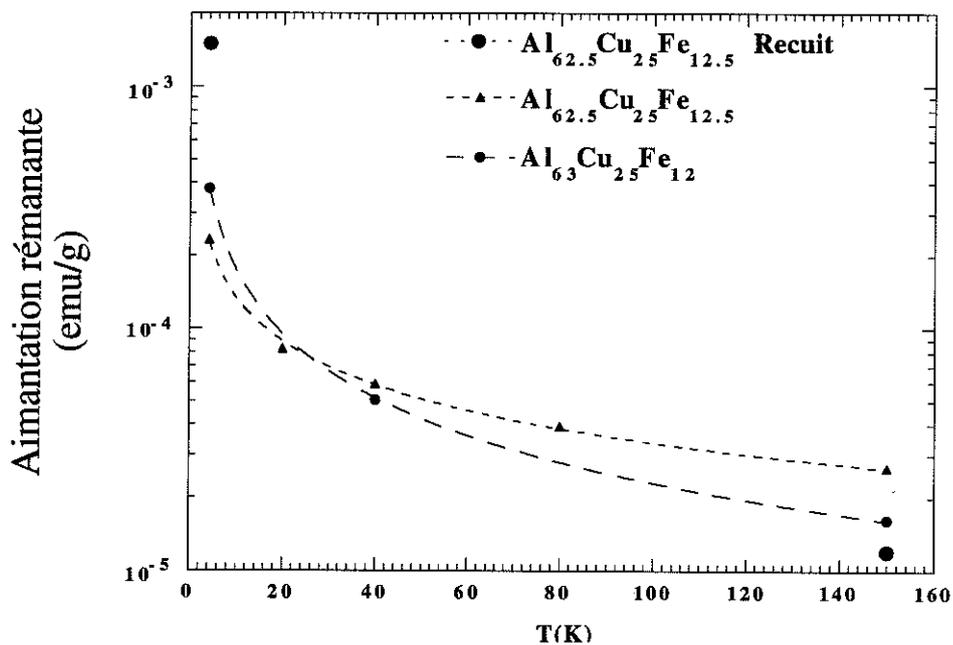


Figure 20 : Variation de l'aimantation rémanente en fonction de T pour les deux lingots pour $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (Vitry) et $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ (LEPES) avant et après un recuit

B - V. CONCLUSION : QUEL MAGNETISME DANS AlCuFe ?

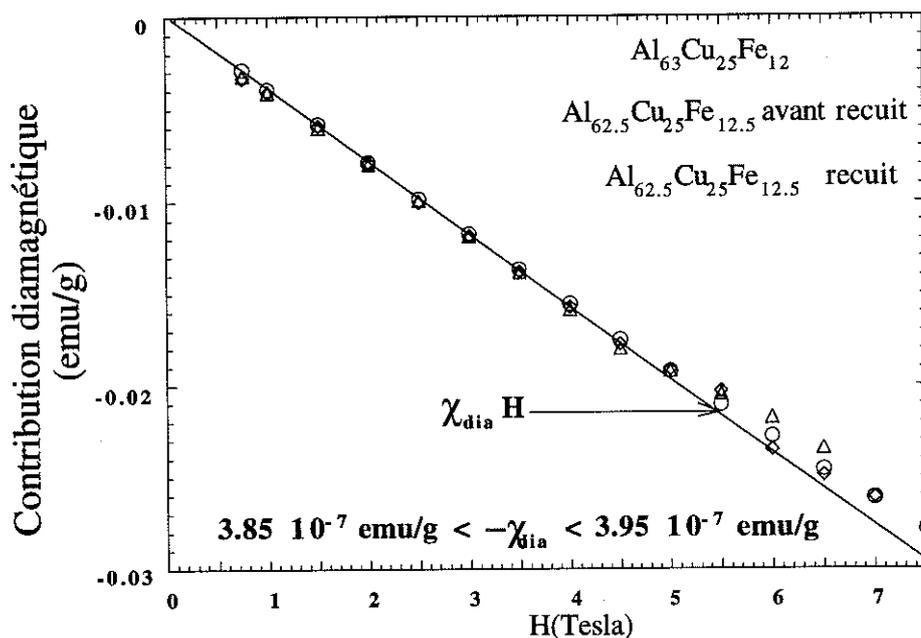
D'après notre analyse nous pouvons écrire l'aimantation du système AlCuFe (pour 12% et 12.5% de Fer) comme la somme de trois contribution :

$$M(H,T) = M_{dia}(H) + M_{para}(H,T) + M_g(H,T)$$

- 1) $M_{dia} = \chi_{dia} H$, est la contribution diamagnétique : elle est indépendante de la température et de la composition nominale de l'échantillon.
- 2) $M_{para} = N_e \mu B_s(\mu H/kT)$, correspond à la contribution paramagnétique d'une faible fraction (N_e) d'entités de Fer magnétiques de moment μ .
- 3) M_g est la contribution des grains ferromagnétiques qui saturent en dessous de 0.5 Tesla. La valeur saturée de l'aimantation de ces grains M_0 est beaucoup plus faible que l'aimantation à saturation des spins libres, ce qui indique que leur nombre est inférieur à N_e .

Sur la figure ci-dessous nous montrons *la contribution diamagnétique en fonction du champ pour $H > 0.5$ Tesla : elle est identique pour les trois lingots étudiés.* (la droite tracée correspond à la valeur calculée de $\chi_{dia} H$).

Pour $H > 5.5$ Teslas, de légères déviations apparaissent, peut-être dues à des problèmes de dépendance (en haut champ) de la sensibilité du magnétomètre à SQUID avec H , ou pour des raisons de physique que nous n'avons pu élucider.



La valeur du spin s des entités paramagnétiques est différente d'un échantillon à l'autre : on trouve $s = 2$ pour $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ - lingot élaboré au CECM de Vitry- et $s = 1$ pour $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ -lingot fabriqué et caractérisé au LEPES-. Le nombre N_e de ces entités est environ 10 fois plus grand dans le deuxième lingot. Cette différence montre que ce paramagnétisme ne peut pas être relié à la structure quasicristalline puisque la structure de ces deux échantillons est trouvée "parfaite" à la précision des analyses près (rayons X, Neutrons).

Le traitement thermique par recuit effectué sur $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ lingot augmente les contributions positives de l'aimantation. En effet le paramagnétisme fait intervenir les mêmes entités magnétiques (*même valeur du spin $s = 1$*) mais en nombre plus important. De même, la pente initiale ainsi que la valeur saturée de l'aimantation des grains sont plus grandes. On pourrait penser que *le recuit élimine localement les Fe en excès par rapport à la composition idéale* qui permet d'obtenir une structure quasicristalline parfaite.

La susceptibilité alternative des échantillons étudiés présente un maximum à une température T_m , que nous avons attribué au blocage de grains ferromagnétiques. La valeur de T_m , différente pour deux échantillons de même composition $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ Lingot et $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ Rubans, est une autre évidence que l'origine magnétique n'est pas liée à la quasipériodicité. Cette différence peut être expliquée par la différence de largeur de la distribution des barrières d'énergie qui est propre à chaque échantillon (la répartition et le volume des grains, paquets de spins formés durant l'élaboration des échantillons, sont aléatoires).

Le tableau ci-dessus regroupe les valeurs des différents paramètres correspondant aux 4 échantillons étudiés. Nous avons rajouté sur le même tableau les valeurs à 4 K de la résistivité correspondante (ces valeurs sont celles de la référence [2]).

<i>Composition nominale</i>	<i>SPINS LIBRES</i>		<i>GRAINS FINS</i>		<i>RESISTIVITE</i>	
	<i>M saturée</i> 10^{-3} emu/g	N_e , Valeur du spin s	M_0 10^{-4} emu/g	T_m (K)	$\frac{\rho_{4K}}{\rho_{300K}}$	ρ_{4K} ($\mu\Omega$ cm)
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ <i>Lingot</i>	5.7	$N_e = 9 \cdot 10^{-6}$ $s = 2$	± 0.8	± 80 K	1.75	4350
$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ <i>lingot avant recuit</i>	22.8	$N_e = 8 \cdot 10^{-5}$ $s = 1$	± 3.5	13.2 K		
$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ <i>Lingot après recuit</i>	49.1	$N_e = 2 \cdot 10^{-4}$ $s = 1$	± 4.8	—		
$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ <i>Rubans</i>	—	—	—	18.9 K	2.45	10500

CONCLUSION : MAGNETISME DANS LE SYSTEME AlCuFe

De l'étude du comportement de l'aimantation des composés $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ lingot, et $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ lingot avant et après un deuxième recuit, nous retenons que ces échantillons sont essentiellement diamagnétiques avec des contributions magnétiques additionnelles en faible quantité et non intrinsèques.

Le magnétisme qui apparaît dans les lingots étudiés provient de spins libres et de grains ferromagnétiques, il varie beaucoup d'un composé à l'autre. Dans $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ lingot (CECM de Vitry), le paramagnétisme est dû à des atomes de fer ou à de petits clusters (doublets ou triplets) de moment moyen $4 \mu_B$ alors que dans le lingot $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ (LEPES) ils portent un moment de $2 \mu_B$. La fraction des entités magnétiques (spins libres et grains fins) est très faible, ce qui explique qu'ils ne soient pas détectables (s'ils sont liés à des défauts) par les techniques de contrôle structural (rayons X, neutrons).

Dans ce système, le magnétisme ne peut pas être intrinsèque à la structure quasicristalline mais il semble lié à la méthode d'élaboration : formation aléatoire de paquets d'atomes de Fer ou de spins isolés durant la fabrication et qui constituent des défauts pour ces échantillons. Il pourrait traduire l'écart par rapport à la composition idéale qui permet d'obtenir la structure quasicristalline parfaite où aucun atome ne porterait de moment magnétique.

Les échantillons que nous avons étudiés sont de grande qualité structurale (donc avec peu de défauts) avec seulement quelques 10^{-4} atomes de Fer magnétiques. Cette faible valeur suffit pour que soit présent un comportement magnétique (pic de susceptibilité alternative). Notre analyse explique les différents résultats de la littérature que nous avons rappelés au début de ce chapitre.

En corrélation avec les mesures de résistivité et la caractérisation de ces mêmes échantillons (où la qualité structurale est meilleure et la valeur de la résistivité plus grande après le recuit), nous pensons que le recuit perfectionne la structure en éliminant l'excès local de Fer (contribution plus grande de l'aimantation après recuit) pour avoir la composition structurale idéale et ceci sans affecter les propriétés de transport.

C. AlPdMn MONO-QUASICRISTALLIN

Les mesures d'aimantation ont été effectuées par A. Sulpice (CRTBT) dans les mêmes conditions expérimentales que pour les différents échantillons d'AlCuFe. L'échantillon, de composition $Al_{68.7}Pd_{21.7}Mn_{8.6}$, est un mono-grain (de masse $m = 1.564$ g, de densité $\rho = 0.308$ g/cm³) élaboré par M. de Boissieu (LTPCM / ENSEEG St Martin d'Hères). En faisant croître le mono-grain par refroidissement lent, à partir du mélange fondu, la phase icosaédrique obtenue est parfaite.

C - I. ANALYSE DES MESURES D'AIMANTATION

L'aimantation a été mesurée, à température fixe, dans des champs compris entre 0 et 8 Teslas (pour les valeurs croissantes et décroissantes de H) et dans un large domaine de températures $1.7 K < T < 200 K$. Sur la figure 21, nous montrons le résultat obtenu.

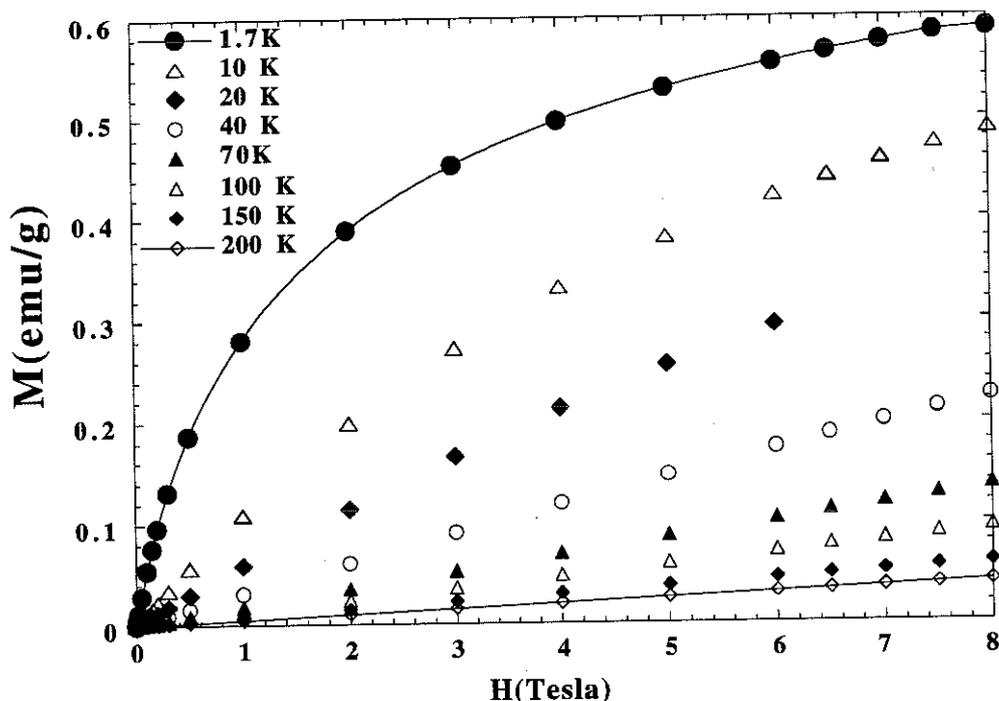


Figure 21 : Variations, en fonction du champ, de l'aimantation du monograin à différentes températures

Ces courbes montrent que si l'aimantation est linéaire en champ dans le domaine des hautes températures, des courbures apparaissent à plus basse température et ceci dès les bas champs pour $T = 1.7 \text{ K}$. Nous n'avons *observé aucune hystérésis* dans la gamme des températures étudiées.

Dans le cas d'un système paramagnétique classique (*c'est à dire sans interactions entre les entités magnétiques*) les résultats portés dans un diagramme $M = f(H/T)$ se superposent sur une courbe unique quelles que soient les valeurs du champ et de la température : la susceptibilité linéaire suit une simple loi de Curie. Nous avons donc calculé la susceptibilité linéaire à partir de la pente initiale de l'aimantation c'est à dire $\chi_{d.c.} = \left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$. La figure 22 montre les variations de $\chi_{d.c.}$ en fonction de la température, nous y avons rajouté les valeurs de $\left(\frac{M(T)}{H_0}\right)_{H_0=100 \text{ Oe}}$ obtenues à partir des valeurs de l'aimantation mesurée à champ fixe.

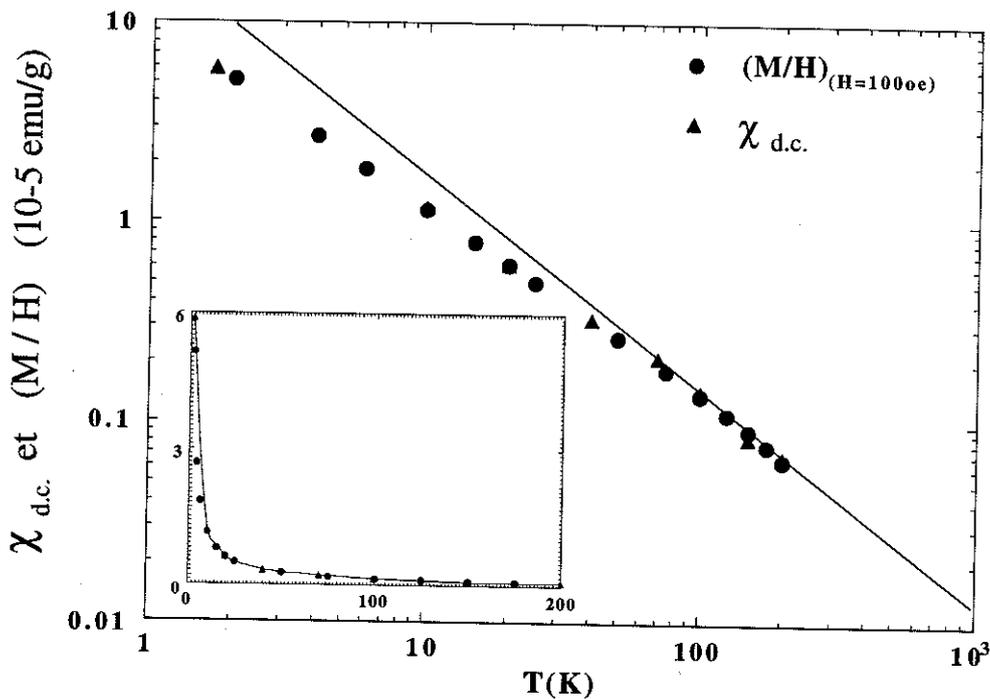


Figure 22 : Susceptibilité linéaire $\chi_{d.c.}$ ($H \rightarrow 0$) et $(M/H)_{H=100 \text{ Oe}}$ du monograin en fonction de la température entre 1.7 K et 200 K

La courbe insérée montre que la susceptibilité augmente quand la température du système diminue, cet accroissement est plus rapide vers les très basses températures. Nous avons représenté nos résultats dans un diagramme log-log pour mettre en évidence la nature de

ces variations : on constate que $\chi_{d.c.}$ et $\frac{M(T)}{H_0}$ changent de comportement vers une température voisine de 60 K.

Nous avons essayé de rendre compte de nos résultats à l'aide d'une loi de Curie en les portant dans un diagramme : $\chi_{d.c.} = f(1/T)$ (voir courbe insérée de la figure 23), le comportement linéaire se limite aux hautes températures ($T > 40$ K). Par contre une linéarité en $1/(T-T_0)$ de $\chi_{d.c.}$ et de $(M/H_0)_{H_0=100 \text{ Oe}}$ est observée jusqu'à 1.7 K et ceci pour $T_0 = -0.3$ K.

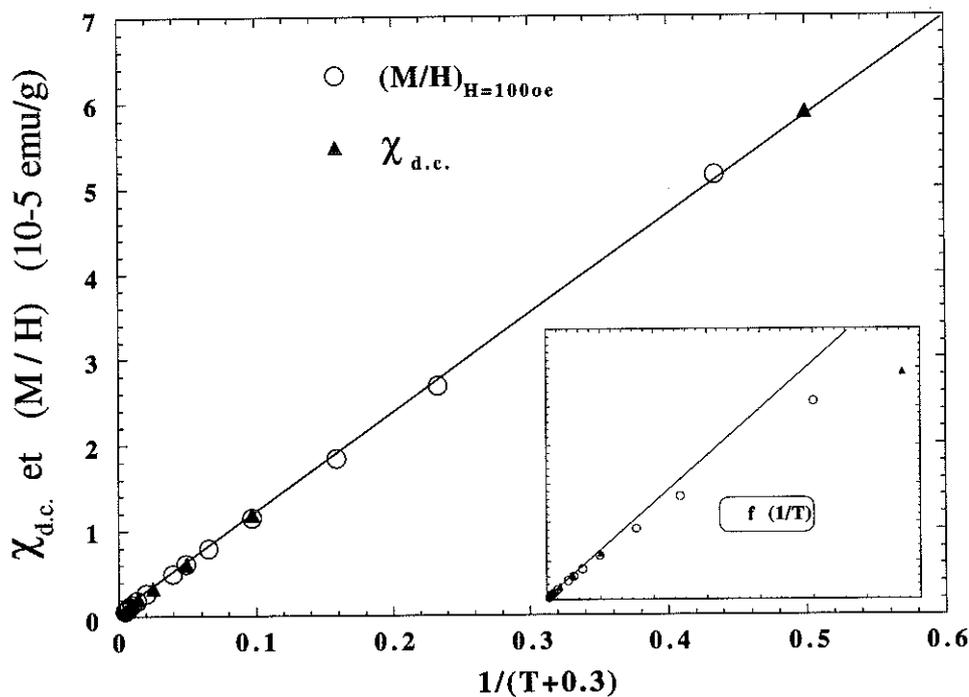


Figure 23 : Comportement en $1/T$ (courbe insérée) et en $1/(T-T_0)$ de $\chi_{d.c.}$ et de $(M/H_0)_{H_0=100 \text{ Oe}}$ du monograin

On trouve :

$$\chi_{d.c.} = \chi_0 + \frac{C}{T + 0.3} \quad \text{avec } \chi_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g} \quad \text{et } C = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ emu/g}$$

La valeur de C est du même ordre de grandeur que celle observée dans les phases quasicristallines $T\text{-AlMn}$ ou $i\text{-AlMnSi}$, par contre χ_0 est beaucoup plus faible (voir tableau ci-dessous). T_0 mesure le déséquilibre entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, la valeur **négative** indique un couplage plutôt antiferromagnétique

entre les Mn magnétiques. Dans le tableau ci-dessous nous avons aussi donné les valeurs de T_m (température du maximum de la susceptibilité alternative), les signes [*] et [**] font référence respectivement au chapitre II et à ce travail.

Composition nominale	T_m (K)	C (10^{-4} emu/g)	χ_0 (10^{-5} emu/g)	Ref
T-Al ₈₀ Mn ₂₀	4.2	7.1 ± 0.2	4.0 ± 0.7	[*]
T-Al ₇₈ Mn ₂₂	6.25	14.0 ± 0.2	2.0 ± 0.5	[*]
<i>i</i> -Al ₇₃ Mn ₂₁ Si ₆	5.	5.3	1.2	[15]
AlPdMn _x $x < 7.5$	—	Diamagnétique	Diamagnétique	[3]
Al _{68.7} Pd _{22.7} Mn _{8.6} Lingot	—	1.15	0.028	[**]
Al _{68.7} Pd _{21.7} Mn _{9.6} Plaquette	1.15	1.81	0.0031	[17]
Al ₇₀ Pd ₂₁ Mn ₉	0.5	—	—	[16]

Ce comportement linéaire en $1/(T+0.3)$ de la susceptibilité sur toute la gamme des températures étudiées suggère d'analyser l'aimantation dans un diagramme $M = f\left(\frac{H}{T+0.3}\right)$.

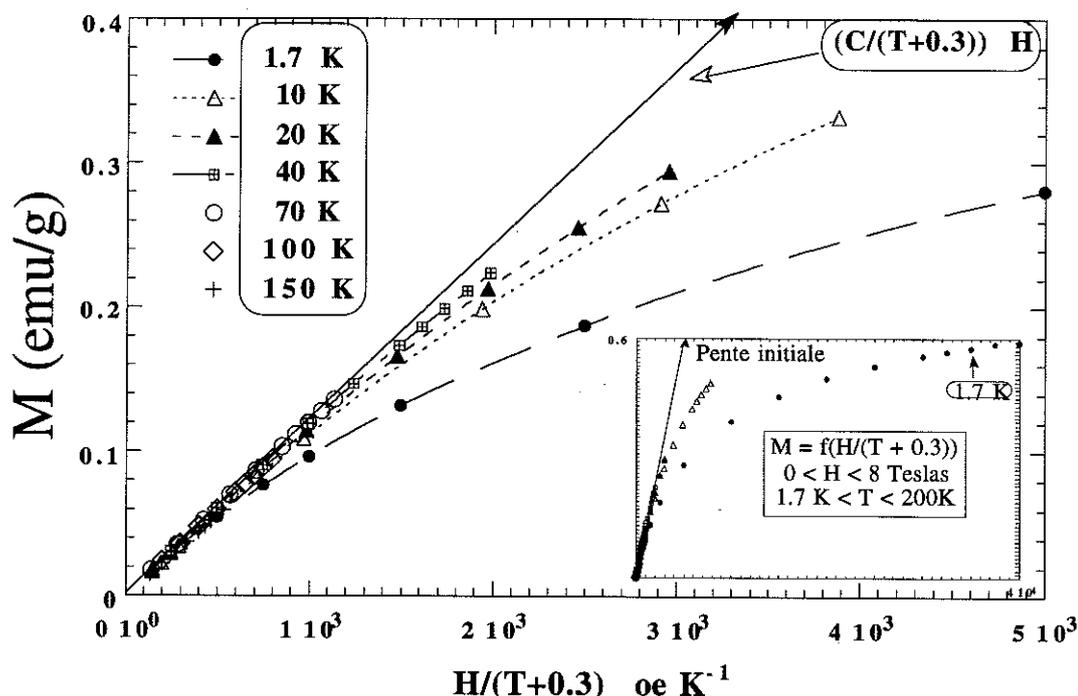


Figure 24 : Variation de l'aimantation du monograin en fonction de $H/(T+0.3)$ dans un domaine restreint en $H/(T+0.3)$

La figure 24 montre les variations de M en fonction de $H/(T+0.3)$. L'écart par rapport à une courbe unique (*paramagnétique classique*) se produit à $T < 40$ K en champ forts

et dès les bas champs à 1.7 K. Les courbures (par rapport à un comportement linéaire en $\frac{C}{T+0.3} H$), de plus en plus importantes quand T diminue, traduisent le poids des interactions et donc l'importance des termes d'ordre supérieur : les corrélations deviennent très importantes à 1.7 K.

Dans le cas d'une transition de phase à une température T_C non nulle, seule l'analyse des termes non linéaires du développement de l'aimantation en puissances impaires du champ (voir chapitre II) est déterminante pour mettre en évidence la divergence ou non des termes non linéaires. Si une transition existe, elle se produirait à basse température $T_C < 1.7$ K. Les valeurs des températures sont trop espacées (pas de valeurs intermédiaires entre 1.7 K à 10 K, ni des valeurs inférieures à 1.7 K) pour nous permettre de faire une analyse concrète des termes non linéaires, car une analyse correcte se ferait dans la gamme de températures T comprises entre T_C et $4 T_C$ ($1.3 \text{ K} < T < 5.5 \text{ K}$).

Mais nous pouvons néanmoins avoir un ordre de grandeur du nombre N_e des entités magnétiques et de la valeur de leur moment μ à partir de la valeur de M_{sat} (aimantation à saturation) et de la constante de Curie (C). En effet :

$$M_{sat} = N_e \mu = N_e g s \mu_B \quad \frac{C}{M_{sat}} = \frac{(s+1) g \mu_B}{3 k}$$

Nous avons déduit la valeur de M_{sat} à partir de la courbe à 1.7 K puisque à cette température la valeur de l'aimantation à 8 Teslas est proche de la valeur saturée. En traçant $M(T = 1.7 \text{ K})$ en fonction de $1/H$ [16], nous obtenons pour les grandes valeurs de H une droite de valeur à l'origine $M_{sat} = 0.69 \text{ emu/g}$.

Remarque : La méthode de prolongement en $1/H$ que nous avons utilisé donne une valeur de M_{sat} est de 15% supérieure à $M(8 \text{ Teslas})$. Comme cette loi d'extrapolation n'est valide que certainement très près de la saturation, on ne peut faire une grande confiance à la valeur estimée.

Mais pour avoir un ordre de grandeur de la valeur du spin, nous allons prendre comme limite inférieure de M_{sat} la valeur de l'aimantation à 8 Teslas (puisque cette valeur n'est pas très éloignée de la valeur saturée) et comme limite supérieure la valeur de M_{sat} extrapolée à partir d'une loi en $1/H$ ($M_{sat} - M \sim 1/H$). Donc, en l'absence de clusters de Mn (doublets ou triplets), nous déduisons le nombre d'atomes de Mn magnétiques N_e à partir des valeurs limites de M_{sat} : $\text{sup}(M_{sat}) = 0.69 \text{ emu/g}$ et $\text{inf}(M_{sat}) = 0.59 \text{ emu/g}$

= M(8 Teslas). Le nombre N_e que nous trouvons est compris entre $1.02 \cdot 10^{-3}$ et $0.8 \cdot 10^{-3}$ pour des valeurs de spin respectives $s = 2.7$ et $s = 3.3$ (les deux valeurs s du spin ont été obtenues à partir du rapport M_{sat}/C pour les deux valeurs limites de l'aimantation). Ce qui correspond à une faible fraction d'entités magnétiques : entre 1.1 % et 1.3% du total des Mn mis dans l'échantillon. Nous remarquons que le moment des Mn qui contribuent à l'aimantation est du même ordre de grandeur que celui calculé pour la phase $i\text{-AlMnSi}$ [15].

C - II. INHOMOGENEITE DANS LA COMPOSITION

Pour pouvoir faire des mesures de transport (résistivité, effet Hall), de susceptibilité alternative et de chaleur spécifique une petite plaquette à été découpée sur la face supérieure de cet échantillon.

Les mesures d'aimantation ont été effectuées par A. Sulpice dans les mêmes conditions expérimentales pour 4 valeurs de la température 1.7 K, 10 K, 70 K et 150 K. Le résultat de ces mesures montre un comportement semblable à celui du lingot. Par contre, en comparant les valeurs de l'aimantation aux mêmes valeurs de T, nous avons constaté que l'aimantation (ramenée par gramme d'échantillon) de la plaquette est plus grande que celle de l'échantillon global. On sait que dans les systèmes métastables AlMn, la proportion de Mn magnétiques croît très vite avec la concentration chimique en Mn. Quand ce travail expérimental sur AlPdMn a été commencé, on pouvait penser, par analogie avec AlMn, qu'une telle différence d'aimantation, entre monograin total et plaquette, traduit une inhomogénéité dans la composition nominale en Mn : la plaquette contient probablement plus d'atomes de Mn que la moyenne du monograin. Cette hypothèse a été confirmée puisque, depuis, des échantillons de AlPdMn de diverses concentrations ont été étudiés [17]. La conclusion est une très rapide variation de la constante de Curie avec la concentration nominale en manganèse [18].

Pour une comparaison quantitative nous avons calculé la susceptibilité linéaire de la plaquette de la même façon que pour l'échantillon global.

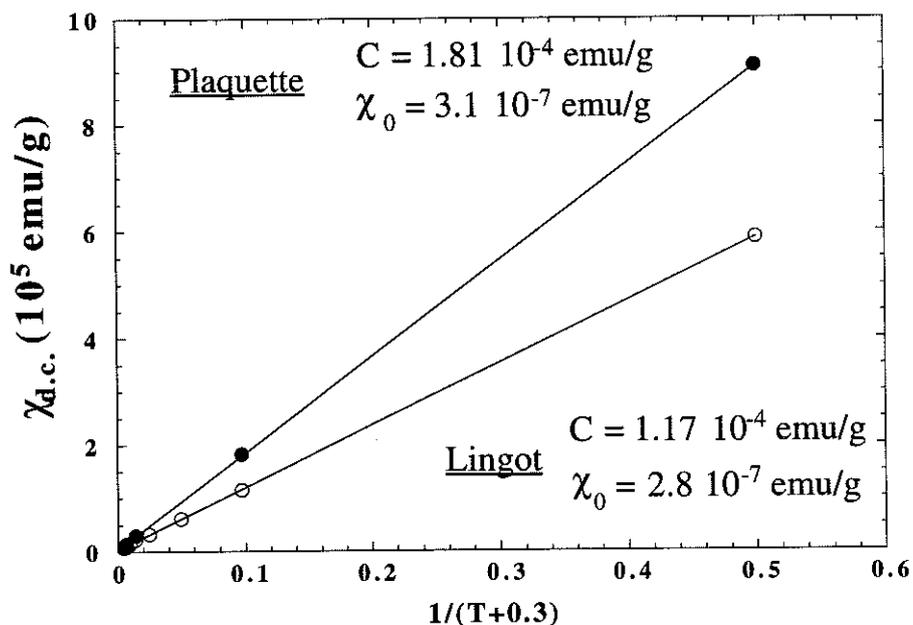


Figure 25 : Susceptibilité linéaire de la plaquette et du lingot (monograin).

Les résultats de la susceptibilité de la plaquette (figure 25) donnent une valeur de la constante de Curie plus grande ($C_{\text{plaquette}} = 1.55 C_{\text{lingot}}$). C étant directement proportionnel à $N_e \mu^2$, on en déduit que la concentration *des Mn magnétiques* est plus grande que dans le lingot si les atomes de Mn portent le même moment (N_e étant le nombre d'entités magnétiques).

Une analyse complète (mesures de chaleur spécifique, susceptibilité alternative aimantation, effet Hall) [19], effectuée sur cette même plaquette confirme la faible quantité de Mn magnétiques (environ 1.5 % de Mn magnétiques pour un spin $s = 2$ ou 3) et met en évidence l'existence d'un ordre magnétique à basses température du type verre de spins avec un pic de susceptibilité alternative à $T_m \approx 1.194$ K pour la fréquence de 22 Hz, et $T_m \approx 1.231$ K pour la fréquence de 223 Hz [18,19]).

C - III. CONCLUSION : MAGNETISME DANS LE SYSTEME AlPdMn

De cette analyse nous pouvons conclure que, le magnétisme qui apparaît dans AlPdMn stable (pour la composition analysée) fait intervenir une faible quantité d'atomes de Mn, de l'ordre de quelques pourcents du nombre total des Mn. Ces atomes magnétiques semblent être corrélés entre eux par des interactions à longue distance. Des résultats récents ont montré que pour la composition $Al_{68.7}Pd_{20.7}Mn_{9.6}$, le système présente une transition de phase du type verre de spin à basses températures ($T_C = 1.19$ K à 22Hz). Ce comportement magnétique est similaire celui observé dans les alliages quasicristallins métastables AlMn(Si) aussi bien dans la phase décagonale que la phase icosaédrique.

Contrairement au système AlCuFe où la composante magnétique positive est attribuée à quelques petits défauts formés durant l'élaboration (puisque aléatoires), nous pensons que le magnétisme qui apparaît dans les alliages quasicristallins contenant du Mn est intrinsèque à la structure quasipériodique puisqu'il est relié à la concentration nominale en Mn aussi bien dans le système stable AlPdMn que dans le système métastable AlMn(Si).

Pour le moment nous nous limitons à la proposition suivante : nous pensons que pour les atomes de Mn, dans ces systèmes, il existe deux types de sites, caractérisés par deux classes d'environnements, (que nous appellerons site 1 et site 2 pour les différencier). Le site 1 (que nous supposons non magnétique) sera occupé en premier jusqu'à une concentration critique x_c au delà de laquelle le restant des atomes de Mn occupent le site 2 qui favorise la formation d'un moment magnétique. Dans le système AlPdMn, les résultats existants dans la littérature peuvent se traduire comme suit :

- a) Autour de 7.5 % d'atomes de Mn, les atomes de manganèse occupent à 99% le site 1 (ils sont donc non magnétiques) et l'échantillon est essentiellement diamagnétique.*
- b) Au delà de cette concentration, les Mn en surplus commencent à se mettre dans les sites de type 2, où l'environnement de ces sites favorise la formation d'un moment magnétique.*

D. CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré que le système AlCuFe est pratiquement diamagnétique du moins pour les deux concentrations étudiées. Nous avons attribué les composantes magnétiques additionnelles à quelques groupes d'atomes de Fe (grains fins ferromagnétiques) et à une faible quantité de spins isolés (paramagnétiques). Ces deux contributions sont très faibles puisqu'elles représentent environ 10^{-4} à 10^{-5} de la concentration nominale en Fer. Les entités magnétiques impliquées sont différentes d'un système à l'autre: dans le premier lingot ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) les spins paramagnétiques portent un spin égal à 1 pendant que dans le second ($Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$) le spin prend la valeur 2. Ce magnétisme ne peut donc être intrinsèque à la structure quasipériodique mais proviendrait de phases parasites (formées durant l'élaboration) non détectables par les techniques de contrôle structural puisqu'elles ne sont qu'en très faible quantité. Les résultats que nous avons obtenus sont assez significatifs pour les concentrations considérées dans la mesure où les échantillons que nous avons mesurés sont de phase pure (voir introduction).

Dans le système stable AlPdMn lorsqu'il est magnétique, ou encore dans le système AlMn(Si) métastable, le magnétisme des atomes de Mn n'est pas de nature aléatoire. Il est corrélé à la concentration nominale en Mn et présente un ordre magnétique à basse température. La transition de phase est du type verre de spins comme dans les alliages dilués classiques (Mn dilué dans Au, Ag, Cu entre autres).

Nous pensons que notre analyse appuie la thèse de l'existence de deux types de sites pour les métaux de transition : le site M où l'atome porte un moment magnétique et le site NM où l'atome est non magnétique avec une préférence d'occupation du site N en premier.

Le traitement thermique par recuit augmente la résistivité du quasicristal le moins concentré en Mn c'est à dire de composition $Al_{70.5}Pd_{22}Mn_{7.5}$, et l'échantillon est essentiellement diamagnétique : la composante magnétique observée à basse température a beaucoup diminuée après le recuit. Le même résultat est observé dans l'échantillon $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ en ce qui concerne la résistivité, cependant la contribution positive de l'aimantation est plus grande après le recuit mais le diamagnétisme reste toujours prédominant. Quand à l'alliage le plus concentré $Al_{70.5}Pd_{21}Mn_{8.5}$, le comportement en fonction du recuit est contraire : la résistivité est plus faible et la contribution magnétique est relativement plus importante après le recuit. Ce qui ressort de cette analyse, c'est que

la diminution de la résistivité du système semble être corrélée à l'existence d'une contribution magnétique .

Jusqu'à présent la classification des quasicristaux est imposée par la stabilité de leur structure qui est un ingrédient essentiel pour l'obtention de bons quasicristaux.

- a) Les "bons" quasicristaux sont stables puisqu'ils existent dans le diagramme d'équilibre de l'alliage, ils peuvent être obtenus par des méthodes d'élaboration classiques et de gros échantillons monoquasicristallins peuvent être obtenus. Ces quasicristaux (de grande qualité structurale) présentent de grandes résistivités, elles sont mêmes voisines de celles des semi-conducteurs fortement dopés.
- b) Par contre les quasicristaux métastables, ne peuvent être obtenues que par des techniques de trempe rapide (les échantillons obtenus sont de taille micrométriques) et leurs résistances sont similaires à celles des amorphes métalliques.

Une autre classification peut être proposée, elle se base sur les propriétés magnétiques. On distinguera :

- a) Les quasicristaux non magnétiques avec des grandes valeurs de résistivités, ils se rangent dans la classe des quasicristaux stables ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ et $AlPdMn_x$ avec $x < x_c$ où x_c représente la concentration critique en dessous de laquelle le composé est pratiquement totalement diamagnétique).
- b) Dans la deuxième catégorie, on trouve les quasicristaux magnétiques ($AlMn(Si)$ métastables et $AlPdMn_x$ stables pour $x > x_c$). Les valeurs de résistivité pour $AlPdMn$ sont plus grandes que pour $AlMn(Si)$ mais restent plus faibles que celles de la première catégorie.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1]. F. Faudot, H. Harmelin, A. Quivy, Y. Calvayrac, Colloque des Quasicristaux, Meudon (Avril 1992) p 8.
M. Bessière, A. Quivy, S. Lefèbvre, J. Devaud-Rzeptki, Y. Calvayrac, J. Phys. France I (1), (1991) p 1823.
- [2]. T. Klein, Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble, (1992)
- [3]. P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, A. Sulpice, Europhys. Lett. 18 (3), (1992) p 227.
- [4]. F. Faudot, A. Quivy, M. Hermelin, Colloque des Quasicristaux, (Avril 1991).
Y. Calvayrac A. Quivy, M. Bessière, S. Levebvre, M. Quiquandon, D. Gracias, J. Phys F : 51, (1990) p 417.
- [5]. A. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Jap. J Appl. Phys. 26 (1987) L1505. - A. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Jap. J Appl. Phys. 27, (1988) L1585.
- [6]. C. Dong, M. de Boissieu, J. M Dubois, J. Pernetier, C. Janot, J. Mat.Sc. Lett 8, (1989) p 827.
- [7]. M. Boudard, M. de Boissieu, H. Vincent, G. Heger, C. Beeli, N. U. Nissen, M. Audier, J. M. Dubois, C. Janot, Colloque Quasicristaux, Meudon-Bellevue, (Avril 1992) p 11.
- [8]. M. Boudard, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1993).
- [9]. H. Rakoto, T. Klein, C. Berger, G. Fourcaudot, F. Cyrot-Lackmann, S. Askenazy, Physica. B177, (1992) p 516.
- [10]. M. Matsuo, I. Ishimasa, H. Nakano, Y. Fukano, J. Phys. F : Met. Phys. 18, (1988) L-175.
- [11]. H. Fukamichi, T. Goto, H. Komatsu, H. Wakaby, A. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, J. Phys.(Paris) Collo 49 c8 (1988) p 239.
- [12]. C. L. Chien, M. Lu, Phys. Rev. B45, (1992) p 12793.
- [13]. L. Kandel, Thèse de l'Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1992).
- [14]. D. Fiorani, J. L. Tholence, J. L. Dormann, J. Phys. C : Solid State Phys. 19 (1986) p 5495.
- [15]. C. Berger, J.J. Préjean, Phys. Rev. Lett 64, (1990) p 1769.
- [16]. M.D. Nunez Regueiro, K. Matho, J. Phys. F 12 (1982) 1013
- [17]. M. A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, H. R. Ott, Europhys. Lett 21 (7), (1993) p 767.
S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa, M. Mori, J. Phys. Soc. Jap. 62 (1993) 4044
- [18]. J.C. Lasjaunias, A. Sulpice, N. Keller, J.J. Préjean, M. De Boissieu, à paraître.
- [19]. A. Sulpice, J. C. Lasjaunias, J. J. Prejean, M. de Boissieu, R. Omari, Réunion Annuelle du Groupe Français d'Etude des Quasicristaux, ILL (Juin 1993), p 37.

DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE

DISCUSSION

Les mesures magnétiques effectuées sur le système métastable *AlMnSi* et le système stable *AlCuFe* montrent que le comportement magnétique prédominant est le **diamagnétisme pour *AlCuFe***, par contre le système *AlMn(Si)* **présente un ordre magnétique à basses températures**, aussi bien dans la phase décagonale que dans la phase icosaédrique. Dans la phase icosaédrique, une transition verre de spins impliquant une faible fraction d'atomes de Mn (quelques pourcents de la concentration nominale) a été mise en évidence. Avant les études sur *AlPdMn*, on commençait à classer la qualité des quasicristaux par leur comportement magnétique, c'est à dire :

- *Les premiers (AlCuFe) sont les quasicristaux stables* (avec des grandes valeurs de résistivité), ils sont diamagnétiques et toute contribution magnétique positive ne peut être due qu'à un excès en Fer par rapport à une composition quasicristalline parfaite (phases de fer dissous).
- *Les seconds sont les quasicristaux métastables* (avec des résistivités similaires à celles des amorphes), ils sont magnétiques au delà d'une certaine concentration en éléments de transition et ce magnétisme (faible) serait dû aux défauts qui semblaient être inhérents à cette classe de quasicristaux.

Les premières mesures effectuées sur des rubans de phase icosaédrique (obtenues par trempe) dans le système *stable AlPdMn* semblaient conforter cette thèse. En effet, ces rubans de grande qualité structurale et où la concentration en Mn varie entre 7.5 et 10 %, montrent un comportement diamagnétique prédominant avec une contribution paramagnétique additionnelle faible qui augmente avec la concentration en Mn. Mais la surprise vient des propriétés magnétiques d'un grain mono-quasicristallin (obtenu par technique de tirage), celui-ci présente un comportement magnétique similaire au système *métastable AlMn(Si)* :

- Un magnétisme faible où peu d'atomes de Mn portent un moment magnétique.
- Une transition verre de spins à basse température.
- Un effet Hall anormal du même ordre de grandeur.

Seulement dans le composé $AlMn(Si)$, nous n'avons pas observé de contribution diamagnétique pour les concentrations étudiées. Ceci peut être dû au fait que dans ce système la concentration nominale Mn est de 20 à 22 % alors que dans $AlPdMn$, elle est beaucoup plus faible (de 7.5 à 10 at.% Mn). Ainsi la différence viendrait de la contribution positive de l'aimantation qui est plus importante dans $AlMn(Si)$ et qui masquerait la contribution négative (*diamagnétique*) beaucoup plus faible dans ce système.

Le magnétisme, en corrélation avec les valeurs de la résistivité, qui nous semblait être une sonde pour différencier entre les bons quasicristaux et les mauvais (on imaginait le meilleur quasicristal totalement diamagnétique et proche d'un isolant) ne serait plus suffisant.

En même temps le système $AlPdMn$ présente des ***propriétés de transport*** différentes de $AlMnSi$ mais similaires à celles de l'alliage $AlCuFe$:

- Grande valeur de la résistivité encore plus importante dans $AlPdMn$ (pour le moins concentré en Mn) que dans $AlCuFe$.
- Une faible densité d'états au niveau de Fermi.
- Un faible nombre de porteurs.
- Ouverture d'un pseudo-gap au niveau de Fermi.

Cette similitude entre $AlPdMn$ et $AlCuFe$ vient de la stabilité de la structure

Par ailleurs, dans $AlPdMn$, la résistivité diminue en augmentant la concentration (C_{Mn}) et le nombre de Mn magnétiques est plus important. Un effet similaire est obtenu par le traitement par recuit pour $C_{Mn} > 7.5$ at.% Mn où, pour la même composition, l'aimantation est plus grande après recuit mais la résistivité est plus faible, nous avons observé le même phénomène dans $AlCuFe$ pour le comportement de l'aimantation, seulement la résistivité est plus grande après le recuit. Par contre la contribution paramagnétique, présente à basse température dans l'échantillon le moins concentré en Mn (7.5 %), disparaît après le recuit ; la résistivité est plus grande et le système est pratiquement diamagnétique. Nous en avons déduit qu'il existe probablement une concentration critique x_c pour laquelle ***le quasicristal est totalement diamagnétique***, elle se situerait autour de 7.5% Mn dans $AlPdMn$.

Mais pourquoi les éléments de transition ne portent pas de moment magnétique ?

Dans $AlCuFe$, la contribution positive à l'aimantation est *aléatoire*, elle semble provenir des phases parasites ou d'un excès de fer dissous, alors que la contribution magnétique, qui apparaît dans les systèmes contenant du Mn, *n'est pas arbitraire* mais plutôt liée à la concentration nominale en Mn aussi bien dans le système métastable $AlMn(Si)$ que dans la phase stable $AlPdMn$. *Le magnétisme dans ces systèmes serait donc liée à la symétrie de la structure et non à la qualité du quasicristal.*

Cette analyse laisse supposer que le magnétisme est du à un effet de ***structure locale*** qui favorise la formation d'un moment magnétique au delà d'une certaine concentration en Mn.

*Mais dans ce cas la phase cristalline α - $AlMnSi$ devrait être magnétique puisque sa composition est voisine de celle de la phase icosaédrique qui, elle, est magnétique d'autant plus que ces deux phases possèdent des environnements locaux identiques.
Or cette phase cristalline n'est pas magnétique.*

Dans $Al(Mn,Fe)Si$ quasicristallin, le fer substitué au manganèse n'est pas magnétique, il occupe un site de basse symétrie d'après la spectroscopie Mössbauer à 4.2 K (un dédoublement quadrupolaire, le même à 0 et à 80 KOe, est observé et le fer voit un champ cristallin). Alors que lorsqu'il est substitué au nickel dans les alliages $Ti(Ni,Fe)Si$, aucun dédoublement hyperfin des sites de Fe n'est observé et le Fe occupe un site de grande symétrie (en l'absence de symétrie cubique dans une structure quasicristalline la symétrie du site est presque icosaédrique). Ainsi, ***il existe deux environnements différents pour les atomes de fer***, selon qu'ils sont dans un système du type $Al(Mn,Fe)Si$ ou du type $Ti(Ni,Fe)Si$ (voir introduction générale). Donc pour avancer dans cette discussion, nous abandonnons l'idée de vouloir corréler l'apparition ou non du magnétisme à la symétrie du site occupé par l'élément de transition, nous supposons que ce magnétisme serait plutôt lié à l'environnement "cristallin" qui doit être différent de la structure cristalline.

Nous retenons essentiellement l'existence de deux (ou plusieurs) sites qui se différencient par leur environnement "cristallin" (champ cristallin asymétrique, couplage spin-orbite) et que c'est cet environnement qui favorise la formation ou non d'un moment magnétique pour chaque site.

Cet environnement serait différent de celui qu'aurait l'élément de transition dans la structure cristalline approximante.

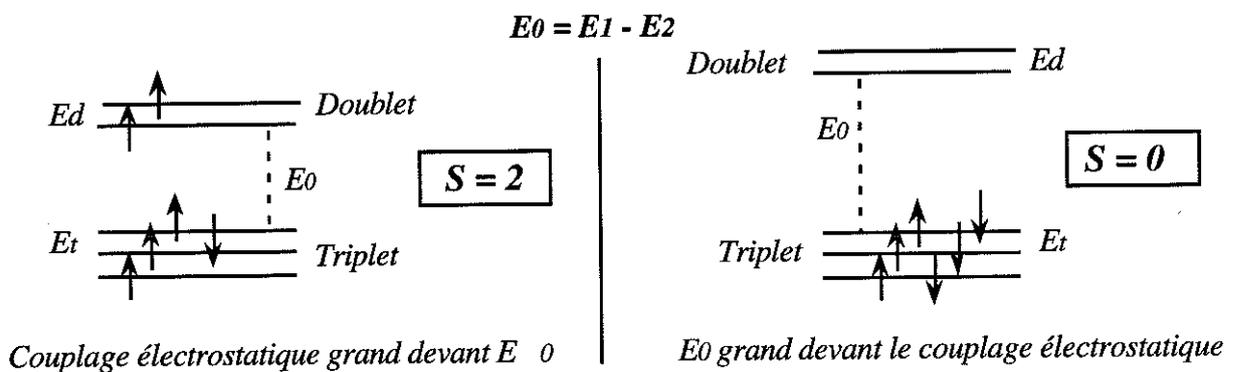
Cette analyse rejoint les modèles qui proposent deux types de structures icosaédriques : celui qui correspond à des structures du type AlMnMg et celui proposé pour les structures du type AlMnSi (voir introduction), les deux types de structure icosaédrique se distinguent par des décorations atomiques différentes des rhomboèdres (qui génèrent la structure quasipériodique à 3 dimensions). Ishihara et Shingui proposent deux types de décoration atomiques pour les rhomboèdres avec des atomes sur les vertics : dans le premier type, les sommets éloignés (vertices) et les arêtes sont occupés alors que pour le second ce sont les sommets éloignés (vertices) et les faces qui sont décorés mais pas les arêtes. Le modèle proposé par Dunlap et al (à partir des mesures de rayons X et de Mössbauer) pour Ti(Ni,Fe)Si est différent de celui proposé par Janot et al pour AlMnSi :

- Dans le système Ti(Ni,Fe)Si : le Fe et Ni occupent les sommets (vertices), alors que le Ti et Si occupent les arêtes des rhomboèdres.
- Dans le système AlMnSi, les arêtes ne sont pas occupées, mais ce sont les sommets (apices) et les faces des rhomboèdres qui sont occupés.

Un ion placé dans réseau cristallin interagit avec le réseau, cette interaction peut être décrite par un potentiel électrique cristallin dont la symétrie sera celle de l'entourage de l'ion. La différence entre les terres rares et le groupe du fer est que, dans les terres rares, le couplage spin-orbite est beaucoup plus grand que la séparation des niveaux par le champ cristallin de telle sorte que le champ cristallin est faible sur la couche externe pour les terres rares (le potentiel cristallin peut jouer le rôle d'une perturbation qui lève la dégénérescence). Dans le cas des métaux de transition, que le solide soit ionique ou métallique, il existe toujours une couche interne incomplète qui, pour l'ion libre, correspond à une dégénérescence orbitale d'ordre $2L + 1$ (L est le moment orbital). Les couches d, partiellement remplies, sont les couches les plus externes, les électrons de cette couche sont sujets à des champs électriques non négligeables qui ont la symétrie du site dans lequel l'ion est localisé dans le cristal. Pour le groupe du Fer, le moment orbital est bloqué puisque le couplage spin-orbite des états d est très faible, seul un champ cristallin suffisamment grand et asymétrique peut lever la dégénérescence orbitale. Pour les métaux de transition 4d et 5d, le couplage spin-orbite est fort et le dédoublement du multiplet par couplage spin-orbite est comparable ou du même ordre de grandeur que le dédoublement par le champ cristallin.

La structure électronique du Fer dans le métal est complexe mais sa structure dans les systèmes isolants est connue. On retient essentiellement celle de l'ion divalent Fe^{++} qui correspond à la configuration $3d^6 4D$

Le champ cristallin dans lequel se trouve l'atome du Fer (ou du groupe de Fer) est cubique en première approximation, pour une étude complète il faut lui rajouter les autres composantes (tétraédrales, rhombique, et autres). Dans un champ cubique la fonction d'onde d'un électron d se décompose en un doublet et un triplet, l'ordre dans lequel figure les deux multiplets dépendra essentiellement de ce champ cubique : si ce champ est produit par un octaèdre régulier (6 charges négatives), le triplet est en bas (énergie inférieure) et si les 6 charges qui produisent ce champ forment un cube ou un tétraèdre régulier, le triplet est en haut (énergie supérieure). Pour prévoir la structure de l'ion de fer, il suffit de mettre ces électrons dans les deux orbitales de façon à minimiser l'énergie. La façon de procéder dépend essentiellement de la comparaison entre le couplage électrostatique entre 2 électrons qui se manifeste par le parallélisme de leurs spins (règle de Hund) et le champ électrostatique (proportionnel à l'énergie E_0 de séparation doublet-triplet). Pour illustrer ce remplissage des niveaux par les électrons, on considère le cas de l'ion divalent Fe^{++} (le schéma représente le cas où le triplet correspond au niveau le plus bas en énergie)



Si le couplage électrostatique l'emporte, le spin total est égal à deux et la dégénérescence est triple, le moment orbital est partiellement bloqué. Si c'est le champ électrostatique qui l'emporte, les électrons préfèrent se mettre dans le multiplet le plus bas c'est à dire le triplet, dans ce cas $S = 0$ et la substance est diamagnétique.

Pour le Ferrocyanure de potassium $FeCN_3K_4$ par exemple, Solomon a noté l'absence d'interaction quadripolaire et de champ interne, dans ce cas le champ interne est nul et la substance est diamagnétique. La structure des atomes de Fer correspond à l'ion divalent

Fe^{++} pour un spin $S = 0$, ce qui donne $\text{Fe}^{++}(\text{CN})_6\text{K}_4^+$ pour la structure électronique de la substance. Alors que dans les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$, le comportement de la susceptibilité magnétique ($x = 3.3 \%$) à haute température a été analysé en termes d'ions divalents Fe^{++} répartis au hasard incluant le champ cristallin et le couplage spin-orbite, le comportement de Curie-Weiss est analysé en terme de champ cristallin.

Cette analyse nous montre que l'occupation ou non d'un site icosaédrique n'est pas suffisante pour analyser le comportement magnétique en terme de symétrie mais que l'environnement "cristallin" est nécessaire dans la détermination du magnétisme local. Dans le groupe de symétrie de l'icosaèdre, le champ cristallin est de grande symétrie et il ne peut pas lever la dégénérescence des états d du Mn alors que des effets d'interaction spin-orbite seraient attendus pour des sites de symétrie icosaédrique.

Nous pensons également que l'idée de deux structures icosaédriques du type AlZnMg et celle du type AlMnSi pourrait expliquer la différence du comportement magnétique entre le fer dans le système AlCuFe (premier type) et celle du Mn dans les systèmes AlMn(Si) et AlPdMn (second type).

Les propriétés de transports inhabituelles (grande résistivité, faible nombre de porteurs, réduction de la densité d'états au niveau de Fermi par l'ouverture d'un pseudo-gap) observées dans les systèmes quasicristallins stables sont dues à la stabilité de leur structure comme dans les alliages de type Hume-Rothery. Elles sont similaires aux quasicristaux et à leurs approximants cristallins, ceci semble indiquer que ces propriétés seraient plutôt liées à la symétrie locale qu'à l'ordre icosaédrique de longue distance. Mais en même temps ces propriétés sont plus prononcées pour le quasicristal que pour ses approximants, ce qui pourrait indiquer que l'ordre icosaédrique à longue distance y contribue également. On pourrait croire que la conduction serait seulement due à un écart par rapport à une structure quasicristalline parfaite.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré à partir de l'analyse des mesures magnétiques (aimantation statique, susceptibilité alternative) que le système AlCuFe est intrinsèquement diamagnétique. La contribution positive à l'aimantation qui apparaît dans ce système est très faible, elle serait due à un paramagnétisme de spins isolés ou paquets de spins sans interactions (impliquant environ quelques 10^{-4} atomes de fer de la concentration nominale) et à quelques grains fins ferromagnétiques qui se manifestent par un pic à basse température dans les mesures de susceptibilité alternative.

Les mesures magnétiques de la phase décagonale T-AlMn pour deux concentrations différentes montrent un comportement magnétique similaire à celui de la phase icosaédrique AlMnSi (impliquant une faible fraction d'atomes de manganèse de l'ordre de quelques pourcents de la concentration nominale en Mn et qui sont corrélés entre eux par des interactions de type RKKY).

Les mesures d'effet Hall sur la phase décagonale T-AlMn, indiquent un effet Hall anormal proportionnel à l'aimantation des Mn. La valeur du coefficient de Hall déduite des mesures est très grande, elle est du même ordre de grandeur que dans les systèmes concentrés en éléments de transition tels que les alliages ferromagnétiques comme ZrFe ou encore des systèmes cristallins concentrés en Mn comme AlMn dans sa phase paramagnétique. L'effet Hall anormal est dû à une diffusion asymétrique des électrons de conduction par les impuretés magnétiques, il est observé lorsque ces impuretés possèdent un moment orbital bien défini. Cet effet est inattendu dans nos systèmes contenant du Mn puisque dans le cas des alliages classiques dilués à base de manganèse tels que (CuMn, AgM, PdMn, ..) tous les atomes de Mn portent un moment magnétique (de spin) et seul un effet Hall normal est observé (le moment orbital total des atomes de Mn est bloqué).

Nous avons montré que l'effet Hall anormal observé dans T-AlMn serait du même type que dans les alliages ternaires CuMn_{1%}I (où I est une impureté non magnétique choisie pour son couplage spin-orbite important), c'est à dire que l'effet Hall anormal (lié au caractère orbital de l'impureté) serait dû à une diffusion spin-orbite par les atomes des impuretés non magnétiques. Cette analogie nous a amené à expliquer cet effet par l'existence d'un moment orbital au niveau des Mn non magnétiques. Par ailleurs des mesures récentes d'effet Hall effectuées sur le système stable AlPdMn présentent le même comportement que le système métastable T-AlMn : un effet Hall anormal est observé et la valeur du coefficient de Hall anormal est du même ordre de grandeur que dans T-AlMn. Puisque le PdMn ne présente qu'un effet Hall normal, nous avons supposé que c'est le

même mécanisme qui régit le comportement de l'effet Hall anormal dans les deux systèmes c'est à dire un couplage spin-orbite des électrons de conduction avec les Mn non magnétiques.

Pour le manganèse et plus généralement pour les métaux de transition 3d, le moment orbital est bloqué car le couplage spin-orbite atomique des états d est faible. Seule la levée de la dégénérescence orbitale peut donner un moment orbital non nul, celle-ci peut avoir lieu par un champ cristallin asymétrique ou par un couplage spin-orbite intrinsèque des électrons d plus important que leur couplage atomique. Quelque soit le mécanisme qui se cache derrière ce dédoublement (champ cristallin, ou couplage spin-orbite des états d), ce même mécanisme pourrait peut être expliquer l'absence d'un moment magnétique pour la majorité des atomes de Mn.

L'existence d'un moment orbital peut être mise en évidence par des mesures indirectes telles que l'effet Hall ou encore l'existence d'une anisotropie magnétique par exemple. Mais ces grandeurs sont corrélées au comportement magnétique du système étudié, ainsi elles ne sont pas accessibles dans le système AlCuFe qui est diamagnétique. Mais nous supposons que l'absence d'un moment magnétique pour les atomes de fer dans le système AlCuFe aurait la même origine que pour les Mn non magnétiques c'est à dire une levée de la dégénérescence orbitale des états 3d.

Cependant il existe une différence entre ces deux systèmes : dans AlCuFe, tous les atomes de fer sont diamagnétiques, alors que dans AlMnSi et AlPdMn quelques atomes de Mn peuvent porter un moment de spin. Nous pensons que l'idée de deux structures icosaédriques du type AlZnMg et celle du type AlMnSi pourrait s'appliquer à ces deux systèmes et expliquer éventuellement la différence du comportement magnétique entre le fer dans le système AlCuFe (premier type) et celle du Mn dans les systèmes AlMn(Si) et AlPdMn (second type).

ANNEXES

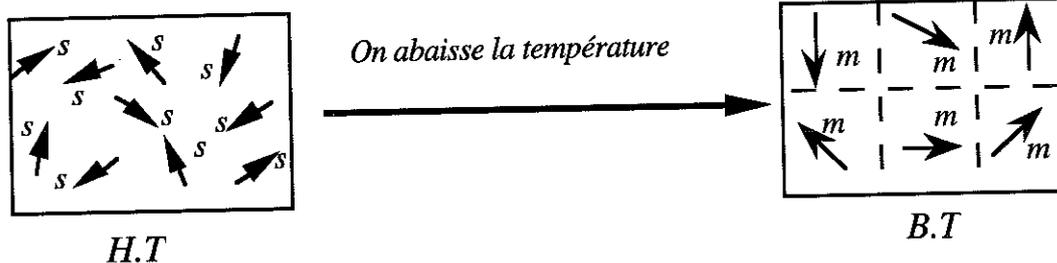
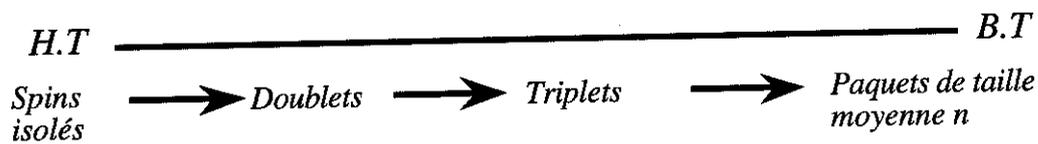
Annexe A

RAPPELS SUR LES TRANSITIONS DE PHASE

ET SUR L'INTERACTION RKKY

Image simpliste d'une transition de phase

Considérons le cas simple d'un ensemble de N spins avec des interactions magnétiques J_{ij} ($E_{ij} = J_{ij} S_i S_j$). A suffisamment haute température ($kT \gg E_{ij}$), les spins sont totalement indépendants, le système est alors dans sa phase paramagnétique. Si on abaisse la température du système les interactions entre les spins commencent à prendre effet : les spins se corrélient entre eux et forment des paquets de spins, indépendants les uns des autres, et de plus en plus grands quand on va vers les basses températures. Dans la réalité toutes les tailles des paquets sont possibles, pour une *image simpliste* nous supposons que tous les paquets contiennent le même nombre de spins n . Ainsi chaque paquet est constitué de n spins fortement corrélés et porte un moment résultant m : donc, à une température T donnée, on aura au total N/n paquets. En allant des hautes températures vers les basses températures on peut schématiser le comportement du système de la façon suivante:

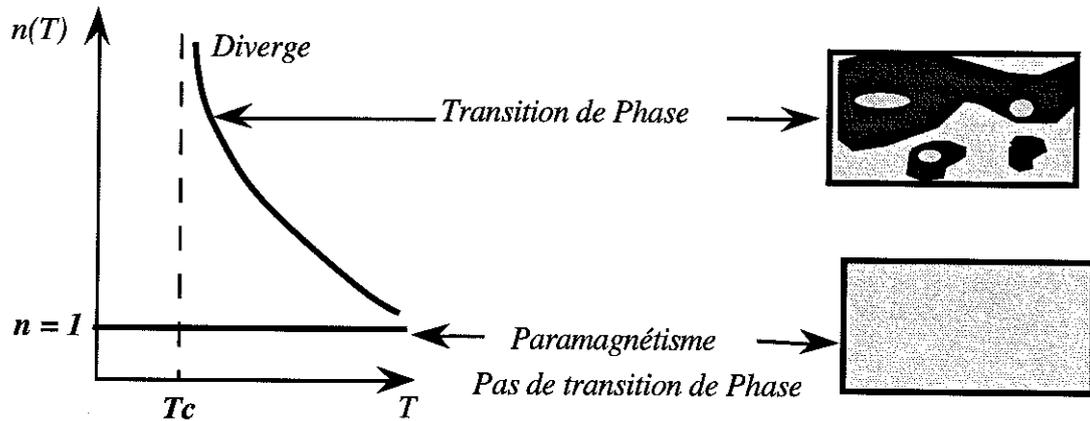


Pas de transition de phase

Dans le cas paramagnétique : $n = 1$. Pour un système superparamagnétique il y a formation d'amas de taille finie c'est à dire que la taille des paquets $n(T)$ peut augmenter quand la température diminue mais reste finie.

Cas d'une transition de phase

$n(T)$ diverge à une température caractéristique T_c : on a une transition de phase



Comportement de l'aimantation

L'aimantation totale M du système est une fonction impaire de la variable $\frac{mH}{kT}$, elle est donnée par le développement suivant :

$$M = (N/n) m^2 \left(\frac{H}{kT}\right) a - (N/n) m^4 \left(\frac{H}{kT}\right)^3 b + (N/n) m^6 \left(\frac{H}{kT}\right)^5 c - \dots$$

Dans le cas d'un système *ferromagnétique* le moment m de chaque paquet de taille n est proportionnel au nombre n de spins (de moment μ) contenu dans ce paquet donc $m = n\mu$.

$$M_{Ferro} = N n \mu^2 \left(\frac{H}{kT}\right) a - N n^3 \mu^4 \left(\frac{H}{kT}\right)^3 b + N n^5 \mu^6 \left(\frac{H}{kT}\right)^5 c - \dots$$

Pour un système *verre de spins* le caractère aléatoire des interactions entre les spins fait que le moment m peut prendre toutes les valeurs de 0 à $n\mu$. La répartition des valeurs de m peut être décrite par une distribution gaussienne de largeur $\mu\sqrt{n}$: $\langle m^2 \rangle = n \mu^2$

$$M_{(V.S)} = N \mu^2 \left(\frac{H}{kT}\right) a - N n \mu^4 \left(\frac{H}{kT}\right)^3 b + N n^2 \mu^6 \left(\frac{H}{kT}\right)^5 c - \dots$$

D'une façon générale en exprimant l'aimantation en fonction des susceptibilités d'ordre i , c'est à dire $\chi_i(T)$ on peut écrire:

$$M = (\chi_1(T) T) \left(\frac{H}{kT}\right) - \chi_3(T) \left(\frac{H}{kT}\right)^3 + \chi_5(T) \left(\frac{H}{kT}\right)^5 - \dots$$

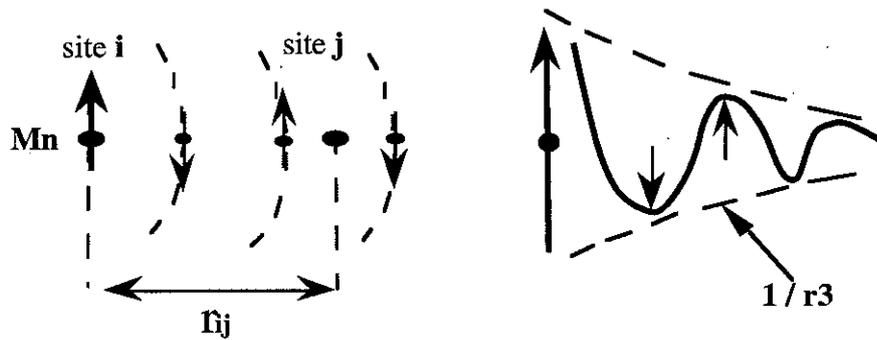
Si n diverge à T_C (cas d'une vraie transition de phase), on constate que la mesure de la susceptibilité linéaire $\chi_1(T)$ est suffisante pour observer une transition ferromagnétique (voir tableau ci-dessous) : en effet, $\chi_1(T)$ diverge à une température T_C caractérisant le changement de phase du système. Par contre la mise en évidence d'une transition de phase *verre de spins* [1-2-3] nécessite l'analyse des susceptibilités non linéaires d'ordre supérieur ($\chi_3(T)$, $\chi_5(T)$,...) puisque $\chi_1(T)$ ne dépend pas de n .

	m	$\chi_1(T) T$	$\chi_3(T)$
Ferromagnétique	μn	$N n \mu^2$ <i>diverge</i>	$N n^3 \mu^4$ <i>diverge</i>
Verre de spins	$\mu \sqrt{n}$	$N \mu^2$ <i>ne diverge pas</i>	$N n \mu^4$ <i>diverge</i>

Interaction RKKY dans les alliages dilués

Dans un alliage métallique dilué, les impuretés magnétiques sont éloignées les unes des autres. Le couplage entre les moments magnétiques ne peut se faire que par l'intermédiaire des électrons de conduction. De nature oscillatoire, l'interaction d'échange (J - RKKY) est de longue portée car en $\frac{1}{r^3}$ où r est la distance entre les impuretés. Son expression pour deux spins aux sites i et j est donnée par [4] :

$$J_{ij} = V_0 \frac{\cos(2 k_F r_{ij})}{r_{ij}^3}$$



Dans les systèmes verre de spins canoniques (*CuMn*, *AgMn*), les impuretés magnétiques sont réparties au hasard, ceci donne un caractère aléatoire à la distribution des interactions $\pm |J_{ij}|$. La valeur moyenne $\langle J_{ij} \rangle$ est proportionnelle au rapport $\frac{V_0}{r^3}$ donc à la concentration x des spins (puisque le rapport $\frac{\text{volume}}{r^3} = x$, r étant la distance moyenne entre impuretés) : $\langle J_{ij} \rangle \pm V_0 x$.

Conséquences des lois d'échelle

a) Chaleur spécifique

Si J_{ij} est en $\frac{1}{r^3}$ alors $C_m(T)$ est indépendant de la concentration en spins du système

En effet la contribution magnétique [5] $C_m(T)$ à la chaleur spécifique est une fonction du nombre de spins (Nx) où x est la concentration en spins et N le nombre d'atomes dans l'échantillon et du rapport $\frac{T}{\langle J_{ij} \rangle}$ où $\langle J_{ij} \rangle$ est la valeur moyenne de l'intensité des interactions :

$$C_m(T) = (Nx) F\left(\frac{T}{\langle J_{ij} \rangle}\right)$$

Dans le cas où $C_m(T)$ est linéaire en température : $C_m(T) = BT$ avec $B = \frac{Nx}{\langle J_{ij} \rangle}$, alors $C_m(T)$ est indépendante de la concentrations en spins du système pour des interactions RKKY où $\langle J_{ij} \rangle$ est proportionnel à x .

b) Susceptibilité alternative d'un verre de spin RKKY

La température du pic (maximum de la susceptibilité alternative) T_m est proportionnelle à la concentration en spins : puisque $T_m = \langle J_{ij} \rangle$, par conséquent : $T_m = V_0 x$.

- [1]. J. J. Préjean, E. Carré, P. Beauvillain, J. P. Renard, J. Phys. C8 (1988) p 995.
- [2]. R. Omari, J. J. Préjean, J. Souletie, J. Phys. 44 (1983) p 1069.
- [3]. J. J. Préjean, "Dynamics of Disordered Materials", Proceeding in physics, Vol 37, Springer-verlag Berlin, Heidelberg (1989) p 242.
- [4]. M. A. Rudderman , C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954) p 99.
T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956) p 45.
K. Yosida, Phys. Rev. 106 (1957) p 23.
P.F. de Chatel, J. of Mag. and Mag. Mater. 23 (1981) p 28.
- [5]. J. Souletie, R. Tournier, J. Low. Temp. Phys. Vol 1 (1969) p 95.

ANNEXE B

INTERACTIONS DU TYPE DZYALOSHINSKY-MORIYA

L'interaction *RKKY* est basée sur le déplacement en énergie de l'état fondamental d'un gaz d'électrons interagissant avec deux spins localisés S_A et S_B distants de R_{AB} .

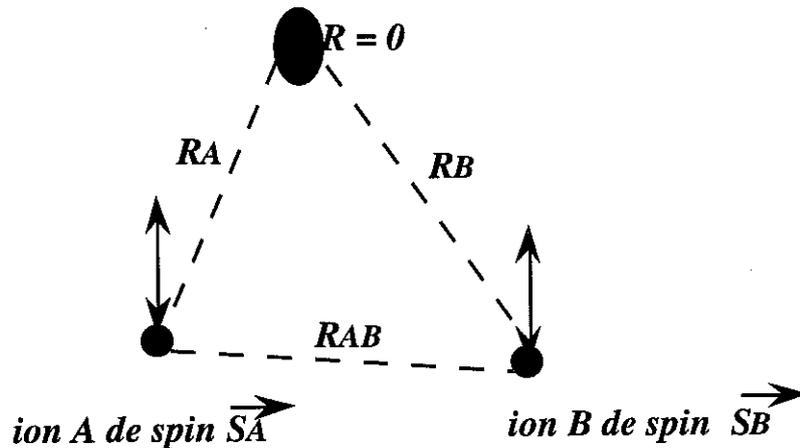
$$H_{RKKY} = V_0 \frac{\cos(2k_F R_{AB})}{R_{AB}^3} \vec{S}_A \vec{S}_B$$

Ajoutons une interaction spin-orbite sur le site de l'impureté non magnétique située à $\vec{R} = \vec{0}$. Au voisinage de l'impureté non magnétique du métal de transition, le couplage spin-orbite de l'électron de conduction (lorsque le couplage spin-orbite λ_d des états d est très fort) est considérablement augmenté. Ce couplage spin-orbite est introduit comme une perturbation dans l'expression de l'hamiltonien, un calcul de perturbation du 3ème ordre donne l'expression suivante [22] :

$$H_{DM} = -VI \frac{\sin[k_F(R_A + R_B + R_{AB}) + [\pi/10] z_d]}{R_A R_B R_{AB}} (\vec{S}_A \times \vec{S}_B) \vec{u}$$

où $(\vec{S}_A \times \vec{S}_B)$ symbolise le produit vectoriel et \vec{u} le vecteur unitaire perpendiculaire à \vec{R}_A et \vec{R}_B en respectant le sens direct du trièdre $(\vec{R}_A; \vec{R}_B; \vec{u})$

Impureté non magnétique



On constate que ce terme intervient par le produit vectoriel entre les spins \vec{S}_A et \vec{S}_B il ne conserve donc pas la symétrie de rotation des spins et donne lieu à des effets anisotropes.

Si l'interaction d'échange *RKKY* entre deux spins (via les électrons de conduction) de deux atomes de *Mn*, placés aux sites *A* et *B*, est invariante par rotation des spins (car elle fait intervenir le produit scalaire $\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$), l'interaction d'échange du type Dzyaloshinsky-Moriya [1] brise cette symétrie car elle se traduit par le produit vectoriel $\vec{S}_A \times \vec{S}_B$. Ce terme supplémentaire est très faible puisqu'il intervient comme une correction de troisième ordre dans l'Hamiltonien. Par contre cette interaction rend compte des effets d'anisotropie à basses température tels que l'augmentation du champ d'anisotropie H_a (champ qui maintient l'aimantation rémanente dans la direction initiale du champ appliqué) puisque H_a augmente en ajoutant des impuretés non magnétiques à fort couplage spin-orbite [2].

ANNEXE C

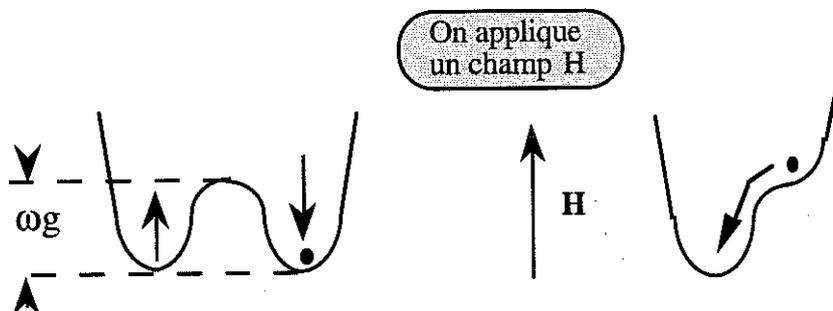
QUELQUES NOTIONS SUR LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES GRAINS FINS

Nous rappelons ici quelques propriétés essentielles sur le comportement de la susceptibilité de grains fins, qui nous ont servi de base pour essayer d'interpréter nos résultats.

Température de blocage dans un système de grains fins

Considérons le cas d'un système de grains fins ferromagnétiques de moment magnétique M_g . Dans le domaine des hautes températures les moments magnétiques des grains sont orientés dans toutes les directions. Ces systèmes sont généralement anisotropes (anisotropie de forme, de réseau,...), il existe donc une direction (énergie minimale) suivant laquelle le moment (M_g) du grain s'oriente : en dessous d'une certaine température (T_B), la direction de M_g est alors figée. Pour que M_g passe d'une orientation à une autre, il lui faut franchir une barrière de potentiel de hauteur W_g , ce franchissement peut se faire sous l'action d'un champ magnétique extérieur ou par activation thermique.

Ainsi à température nulle, il faut appliquer un champ H de l'ordre de (W_g/M_g) , pour vaincre cette barrière d'énergie et donc retourner le moment M_g du grain.



A *température non nulle*, il est possible de franchir la barrière d'énergie par activation thermique. La probabilité pour que le moment Mg passe d'une orientation à l'autre, à la température T , est donnée par :

$$P_{\downarrow\uparrow} = P_0 e^{-\left(\frac{Wg}{kT}\right)}, \text{ d'où : } (P_{\downarrow\uparrow})^{-1} \sim \tau = \tau_0 e^{\left(\frac{Wg}{kT}\right)}$$

où τ correspond au temps de relaxation du système vers la position d'équilibre et τ_0 est un temps caractéristique de l'ordre 10^{-12} s.

Susceptibilité en fonction de la température d'un système de grains de même W_g

A suffisamment hautes températures la susceptibilité alternative $\chi_{a.c}$ d'un système de grains de même barrière suit une loi de Curie : le système est à l'équilibre. Elle s'écarte de ce comportement linéaire (en $1/T$) à l'approche d'une température T_B en dessous de laquelle les moments du grain sont bloqués. T_B (dépendant de la fréquence de mesure ω) est appelée température de blocage et W_g énergie de blocage, elles sont reliées par la relation : $W_g = kT_B \log(\omega/\omega_0)$.

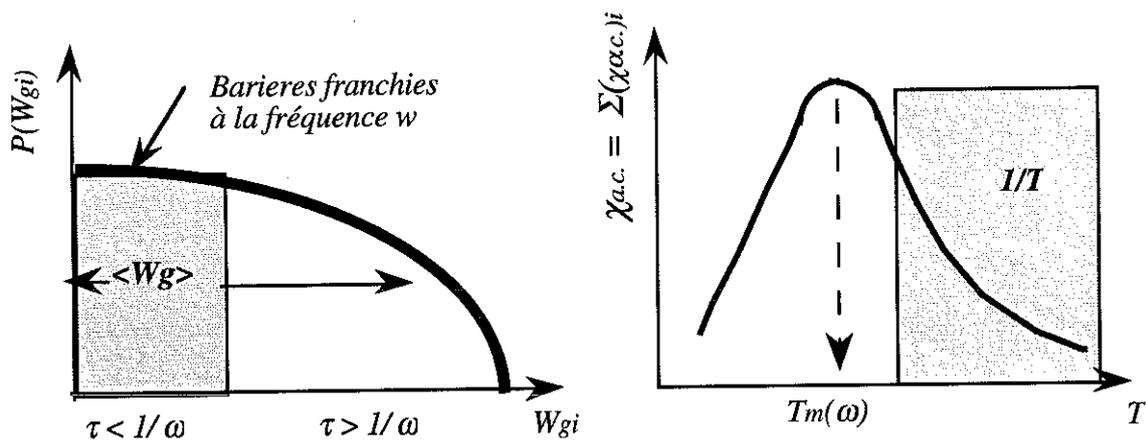
Pour des formes de grains et des processus d'anisotropie interne donnés, W_g est une fonction croissante *du nombre de spins* contenus dans les grains, donc la valeur de T_B dépend du nombre de spins. On doit donc s'attendre, en général, à ce que la température de blocage soit d'autant plus élevée que les grains sont gros.

Cas d'une distribution des valeurs de W_g

Dans le cas d'une répartition aléatoire des grains, chaque grain est caractérisé par son moment M_{gi} et une barrière d'énergie W_{gi} d'où une large distribution $P(W_{gi})$ de valeurs de W_{gi} de valeur moyenne $\langle W_g \rangle$. Le système évoluera vers sa position d'équilibre en franchissant toutes ces barrières d'énergie.

Si le franchissement se fait par activation thermique, seules les barrières d'énergies telles que le temps de relaxation ($\tau = \tau_0 e^{Wg/kT}$) soit inférieur au temps de mesure t (c'est à dire à $1/\omega$) seront franchies.

La susceptibilité totale du système est la somme des contributions $(\chi_{a.c.})_i$ de tous les grains (i). La résultante $(\chi_{a.c.} = \sum (\chi_{a.c.})_i)$ présente un maximum légèrement arrondi vers une température T_m (qui dépend de la fréquence de mesure et de la valeur moyenne $\langle W_g \rangle$ de la distribution qui est propre à chaque système) voir schéma ci-dessous. A l'équilibre (loin de T_m) la susceptibilité du système suit une simple loi de Curie, elle s'annule au zéro absolu dans le cas où la distribution n'inclut pas des barrières nulles c'est à dire à température de blocage nulle.



Dans la pratique, toutes les tailles et toutes les formes sont possibles ce qui entraîne une distribution des températures de blocage T_{Bi} . L'ensemble de ces grains peut aussi contenir des grains à barrière nulle (où la température de blocage est donc nulle), par exemple des grains sphériques s'il n'existe pas d'anisotropie de réseau. Il est donc difficile d'établir une relation directe entre la taille moyenne des grains et la valeur de T_m (température du maximum de la susceptibilité alternative).



Résumé

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de trois types d'alliages quasicristallins : la phase décagonale (dite T-) du système métastable AlMn et deux phases icosaédriques stables : AlCuFe et AlPdMn. La grande sensibilité des appareils de mesure nous ont permis de caractériser leur comportement magnétique.

Le magnétisme de la phase T-AlMn (bidimensionnelle) est similaire à celui de la phase icosaédrique i-AlMn (tridimensionnelle). Seule une faible fraction d'atomes de Mn est magnétique et porte un grand moment. Ces derniers sont corrélés entre eux par l'interaction RKKY, conduisant à une transition de phase verre de spins à basse température. Le même comportement est observé dans le composé stable mono-quasicristallin AlPdMn.

La phase T-AlMn présente un effet Hall anormal important, mis en évidence par une résistivité de Hall essentiellement proportionnelle à l'aimantation à tous champs et températures. Par analogie avec le système cristallin CuMnI (où I est une impureté non magnétique à fort couplage spin-orbite), nous interprétons l'effet Hall anormal dans T-AlMn comme une diffusion de spin des électrons de conduction par les atomes de Mn magnétiques, renforcée par une diffusion spin-orbite par les atomes de Mn non magnétiques. Ce même mécanisme pourrait expliquer l'effet Hall anormal observé dans le système stable AlPdMn.

Le système AlCuFe est essentiellement diamagnétique pour les composés étudiés où la structure est monophasée. Nous avons attribué la contribution positive additionnelle de l'aimantation à un paramagnétisme de quelques atomes de Fer isolés, et à la présence de grains fins en faible quantité. Dans certains échantillons, cette dernière contribution peut masquer le diamagnétisme intrinsèque de AlCuFe.

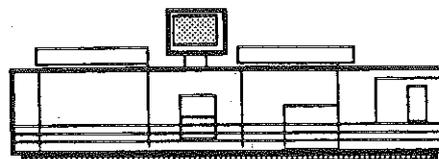
Nous concluons que le magnétisme du Mn est intrinsèque (identique dans les phases métastables et stables), alors que celui du Fer est dû aux défauts de structures durant l'élaboration des échantillons.

Mots clés : Quasicristaux
Diamagnétisme
Paramagnétisme

Verres de spins
Effet Hall anormal



Grenoble, octobre 1994



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

