

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

RENE GUERINOT

SUJET

" DE QUELQUES ALLIAGES TERNAIRES DILUES "

---

Soutenu le 13 Novembre 1981 devant la commission d'Examen

MM. E. DANIEL

Président

B. DREYFUS

J. LAJZEROWICZ

Examineurs

R. MAYNARD

J.L. THOLENCE

R. TOURNIER



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET  
M. Georges LESPINARD

-----  
PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
† BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARLAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
† en congé pour études.	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET	U.S.M.G.

CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chimie.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
Mme CHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

\*  
\*  
\*

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

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

PROFESSEURS TITULAIRES

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

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

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

PROFESSEURS ASSOCIES

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

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

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

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

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

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976



- Table des matières -

	pages
<u>PREMIERE PARTIE</u> .....	1
<u>CHAPITRE PREMIER</u> : APPARITION D'UN MOMENT LOCALISE SUR UNE IMPURETE DE TRANSITION .....	1
I - Les oscillations de densité électronique selon l'approche de Friedel .....	1
II - Les hypothèses de Tournier .....	10
III - Bibliographie générale .....	17
<u>CHAPITRE SECOND</u> : LES ALLIAGES TERNAIRES A BASE D' <u>AuFe</u> .....	19
I - Rappels de résultats antérieurs - Généralisation .....	19
1 - Le système <u>AuFe</u> .....	19
2 - Evolution de la susceptibilité initiale en fonction de la température .....	23
II - Choix, préparation, analyse des échantillons, techniques de mesure .....	32
1 - Les échantillons .....	32
2 - Techniques de mesures .....	35
III - L'alliage <u>AuRu</u> .....	37
1 - Propriétés supraconductrices des grains de ruthénium ...	37
2 - Susceptibilité initiale entre 0,05 et 60 K .....	39
IV - Le système <u>AuRuFe</u> .....	43
1 - Susceptibilité initiale entre 0,05 et 70 K .....	43
2 - Bilan des résultats obtenus .....	51
V - Le système <u>AuTiFe</u> .....	53
1 - Rappel de résultats antérieurs - Généralisation .....	53
2 - Préparation, analyse, mesures de résistivité .....	64
3 - Mesures d'aimantation isotherme entre 0,05 et 60 K. Susceptibilité de la matrice .....	66

4 - Etude de la susceptibilité initiale .....	68
a) La susceptibilité dans la limite haute température .....	69
b) La susceptibilité entre 0,6 et 6 K .....	73
c) La susceptibilité à très basse température .....	74
5 - Mise en évidence indirecte de l'effet de densité d'états à partir des résultats de Souletie .....	77
6 - Mise au point en forme de conclusion .....	83
VI - Appendice : Effet du libre parcours moyen des électrons sur la distribution des interactions entre moments localisés .....	91
VII - Bibliographie du chapitre second .....	95
 <u>DEUXIEME PARTIE</u> .....	 97
<u>CHAPITRE PREMIER : GENERALITES - RAPPELS DE RESULTATS ANTERIEURS</u> .....	97
I - Choix du système <u>CuCoFe</u> .....	97
II - Le système <u>CuFe</u> .....	98
III - Le système <u>CuCo</u> .....	102
1 - Propriétés microscopiques .....	102
2 - Propriétés macroscopiques .....	104
IV - Choix, préparation, analyse des échantillons, techniques de mesures .....	107
1 - Choix des concentrations .....	107
2 - Préparation .....	107
3 - Analyse .....	109
4 - Résistivité .....	113
5 - Techniques de mesures .....	116
a) Mesures d'aimantation isotherme .....	117
b) Susceptibilité initiale entre 1,3 et 4,2 K .....	118
c) Susceptibilité initiale entre 0,05 et 1,2 K .....	118
d) Susceptibilité initiale entre 0,005 et 0,5 K .....	119
 <u>CHAPITRE SECOND : AIMANTATION ISOTHERME</u> .....	 121
I - Alliages bruts de coulée .....	121
II - Traitements thermiques .....	130
III - Développements en concentration .....	132

<u>CHAPITRE TROISIEME</u> : SUSCEPTIBILITE INITIALE .....	135
I - Susceptibilité initiale entre 1,3 et 4,2 K .....	135
1 - Susceptibilité initiale des alliages bruts de coulée	137
2 - Susceptibilité initiale des alliages après traitement thermique .....	139
II - Susceptibilité initiale à très basse température. Phénomè- nes d'ordre .....	146
1 - Signification de la mesure .....	146
2 - Problèmes d'appareils et traitements thermiques .....	149
3 - Les résultats expérimentaux .....	151
a) Loi à deux termes de Curie-Weiss .....	153
b) Développement de type viriel .....	156
c) Parenté entre paires .....	157
d) Phénomènes d'ordre .....	159
e) Commentaire .....	163
<u>CHAPITRE QUATRIEME</u> : CHALEUR SPECIFIQUE .....	169
I - Généralités .....	169
1 - Objet des mesures .....	169
2 - Composantes de la chaleur spécifique mesurée .....	170
3 - Calcul des diverses composantes .....	173
II - Chaleur spécifique nucléaire du cobalt .....	174
1 - Expression générale .....	174
2 - Calcul de $C_N$ .....	178
3 - Etude numérique en fonction de la constante de couplage quadrupolaire .....	178
III - Chaleur spécifique des électrons de conduction .....	182
IV - Chaleur spécifique du réseau .....	186
V - Chaleur spécifique magnétique .....	187
1 - Chaleur spécifique de l'impureté isolée .....	187
2 - Chaleur spécifique des impuretés en interaction .....	191
3 - Contribution des amas ferromagnétiques .....	193
VI - Technique expérimentale .....	194
1 - Les échantillons .....	194
2 - Technique de mesure .....	194

VII	- Résultats expérimentaux .....	197
	1 - Séparation des diverses composantes de la chaleur spécifique mesurée .....	197
	2 - Chaleur spécifique nucléaire. Application : nombre d'atomes de cobalt porteurs d'un moment magnétique .....	199
	3 - Chaleur spécifique électronique et chaleur spécifique du réseau .....	203
	4 - Chaleur spécifique magnétique .....	205
	a) Variation en fonction de la température .....	205
	b) Expression de $C_M$ .....	206
	c) Analyse de la chaleur spécifique magnétique de l'alliage $\text{CuCoO}_{0,3}\text{FeO}_{0,2}$ . Entropie associée aux interactions magnétiques .....	209
VIII	- Conclusion globale .....	212
IX	- Appendices .....	221
	Appendice I Note sur la structure cristallographique et le modèle liquide .....	221
	Appendice II Distribution aléatoire des impuretés d'un alliage dilué ternaire dans un système cubique faces centrées .....	227
	Appendice III Modèle empirique adapté à la description des propriétés magnétiques d'un alliage $\text{CuCoFe}$ réel .....	243
Bibliographie de la deuxième partie		
	Chapitres I à III .....	166
	Chapitre IV .....	217

P R E M I E R E   P A R T I E

L'APPARITION DU MAGNETISME  
LIEE A LA VARIATION DE DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES.  
EFFET DE L'ADJONCTION DE RUTHENIUM OU DE TITANE  
SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES  
DE L'ALLIAGE OR-FER TRES DILUE.



C H A P I T R E I

APPARITION D'UN MOMENT LOCALISE  
SUR UNE IMPURETE DE TRANSITION

-+-+--

I - LES OSCILLATIONS DE DENSITE ELECTRONIQUE SELON L'APPROCHE DE FRIEDEL

Parmi les questions que les travaux de Friedel et de son école ont laissé ouvertes figure l'influence que les oscillations de densité d'états électroniques induites sur des impuretés non magnétiques peuvent avoir sur l'apparition du magnétisme. Nous nous intéresserons au cas des impuretés de transition dont le moment magnétique est compensé par effet Kondo.

Le concept fondamental d'état lié virtuel, traité selon des approches formelles différentes, a conduit à des descriptions cohérentes des phénomènes de base et ouvert un vaste champ d'investigations. L'une de ses conséquences est la condition d'apparition d'un moment magnétique localisé, donnée sous des formes équivalentes, par Friedel (1956) Blandin (1959) et Anderson (1961) et qui reprend une idée de Stoner (1930) appliquée au magnétisme de bande. Nous l'appellerons condition de Blandin.

On aura présentes à l'esprit les hypothèses sur lesquelles repose le modèle de Friedel-Anderson, la signification du potentiel effectif  $U_{\text{eff}}$  et du spin effectif  $S_{\text{eff}}$ . On trouvera en fin de chapitre les références bibliographiques essentielles.

La condition de Blandin sera sous-jacente aux deux modèles microscopiques qui permettent d'expliquer le passage du non magnétisme au magnétisme.

Dans le modèle de Kondo<sup>(10)</sup>, une impureté de spin  $S$  et un

électron de conduction de spin  $s$  sont liés par une interaction d'échange antiferromagnétique d'énergie  $-J_{sd}S.s$ . L'énergie  $kT_K$  caractérise le couplage  $s-d$  : couplage fort pour  $T < T_K$ , faible pour  $T > T_K$ . La condition de Blandin qui concerne le couplage  $d-d$  est satisfaite implicitement : Au-dessous de  $T_K$  le spin  $S$  est compensé et ne contribue pas au magnétisme.

Dans le modèle des fluctuations locales de spin de Lederer et Mills<sup>(11)</sup> on suppose que l'état fondamental de l'impureté est non magnétique et qu'ainsi pour toute impureté  $1 - \frac{1}{2} U_{eff}\rho_d(E_F) > 0$ . Quand la température croît, les fluctuations de spin ont une amplitude de plus en plus grande pour atteindre leur maximum à  $T_K$  avec une durée de vie  $\hbar/kT_K$ . Au-dessus de  $T_K$ , il y a un domaine de température où ces fluctuations créent des moments localisés. Ensuite, pour  $T \gg T_K$ , le système devient franchement paramagnétique.

La condition de Blandin s'appuie sur des considérations énergétiques concernant le découplage de l'état lié virtuel  $d$ . Elle s'exprime simplement, sans privilégier l'un des modèles précédents, elle est suffisamment générale pour guider l'expérimentateur dans l'étude de situations concrètes. Partant alors de cette condition, Tournier<sup>(12)</sup> remarque qu'une variation  $\delta\rho_d(E_F)$  de la densité des états au niveau de Fermi suffit pour faire basculer réversiblement une impureté d'un état magnétique à un état non magnétique pour peu qu'on se trouve au voisinage d'une certaine concentration critique.

Dans le modèle de Friedel-Anderson, la densité des états est le paramètre essentiel pour l'apparition d'un moment localisé. Nous suivons ici l'argument de Tournier en reprenant l'approche de Friedel.

Une impureté isolée, c'est-à-dire sans interaction avec une autre impureté, ce qu'on supposera réalisable dans un alliage très dilué, a une susceptibilité magnétique  $\chi_I$  analogue d'une certaine façon à la susceptibilité de Pauli des électrons libres :

$$\chi_1 = \eta \mu_B^2 (2\ell+1) \rho_d(E_F) \text{ avec } \eta = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} U_{\text{eff}} \rho_d(E_F)} \quad (1)$$

$\rho_d(E_F)$  est la densité des états au site de l'impureté pour les deux directions de spin de l'orbitale d ( $\ell = 2$ ) : c'est une fonction lorentzienne de l'énergie des électrons de conduction de largeur  $\Delta$ .

Si la densité des états  $\rho(E_F)$  de la matrice varie lentement au niveau de Fermi, comme pour le cas des métaux nobles, la largeur  $\Delta$  est proportionnelle à  $\frac{1}{\rho(E_F)}$ . Par conséquent, toute variation  $\delta\rho(E_F)$  de la densité d'états de la matrice entraînera une variation de  $\Delta$

$$\frac{\delta\Delta}{\Delta} = \frac{\delta\rho(E_F)}{\rho(E_F)} \quad (2)$$

Cette variation  $\delta\rho(E_F)$  peut provenir d'une autre impureté située à la distance  $r$  de l'impureté considérée, dont la nature n'intervient pas, mais simplement la différence de charge  $Z$  avec la matrice. Nous reviendrons sur ce point.

En supposant que la présence de l'impureté crée un potentiel perturbateur  $V_p$  possédant la symétrie sphérique et s'annulant à une distance de quelques unités atomiques, la diffusion des électrons de la matrice par ce potentiel va engendrer des fluctuations dans le gaz d'électrons.

Si  $\psi_k^{\circ}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  est la fonction d'onde de l'électron libre et  $\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} (e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \psi_k^d)$  celle d'un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}$  diffusé par le potentiel perturbateur, la variation relative de densité des électrons d'énergie  $E$  est égale à :

$$\frac{\delta\rho(E, r)}{\rho} = \frac{V}{4\pi} \int d^3\vec{k} (\psi_k^* \psi_k - \psi_k^{\circ*} \psi_k^{\circ})$$

La symétrie du potentiel conduit à un développement des fonctions d'onde en harmoniques sphériques et, après intégration sur toutes les valeurs de  $\vec{k}$ ,

$$\frac{\delta\rho(E,r)}{\rho} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \{n_{\ell}^2(kr) - j_{\ell}^2(kr) \sin^2\phi_{\ell} - j_{\ell}(kr)n_{\ell}(kr) (\sin^2\phi_{\ell})\}$$

où  $j_{\ell}$  et  $n_{\ell}$  sont les fonctions de Bessel et de Neumann sphériques et  $\phi_{\ell}$  le déphasage introduit par le potentiel perturbateur dans la composante sphérique d'ordre  $\ell$  de  $\psi_{\mathbf{k}}$ . Cette expression a été donnée par Daniel<sup>(13)</sup>.

Deux simplifications importantes vont intervenir : on s'intéresse aux fluctuations créées hors de la portée du potentiel perturbateur et on utilise de ce fait un développement asymptotique de l'expression précédente :

$$\frac{\delta\rho(E,r)}{\rho} \rightarrow \sum_{\ell} (-1)^{\ell} (2\ell+1) \sin\phi_{\ell} \frac{\sin(2kr+\phi_{\ell})}{(kr)^2}$$

Ensuite, au niveau de Fermi, seule intervient la composante  $\ell = 2$  car ce sont les électrons d localisés sur l'impureté qui créent le potentiel perturbateur. On retient en définitive :

$$\frac{\delta\rho(E_F,r)}{\rho} = (2\ell+1) \sin\phi_{\ell} \frac{\sin(2k_F r + \phi_{\ell})}{(k_F r)^2} \quad (3)$$

avec  $\phi_{\ell} = \frac{\pi Z}{2(2\ell+1)}$  où  $Z$  est la différence de charge introduite par l'impureté sur chaque site de la matrice. En utilisant le modèle d'Anderson au lieu de la méthode des ondes partielles, Caroli<sup>(14)</sup> a montré que deux impuretés à distance  $r$  modifiaient par double résonance la largeur de leur état lié virtuel et donnaient par orbite la variation relative :

$$\frac{\delta\rho_d(E_F)}{\rho_d} = \sin\phi_{\ell} \frac{\sin(2k_F r + 3\phi_{\ell})}{(k_F r)^2} \quad (4)$$

Cet effet intervient si les impuretés ne sont pas magnétiques. Dans le cas contraire, il faut tenir compte du fait qu'un atome magnétique diffuse de façon différente les électrons des deux directions de spin. Les perturbations engendrées dans la densité électronique donnent lieu à une polarisation de spin à grande distance. Le couplage magnétique  $J_{12} \vec{S}_1 \vec{S}_2$  est alors proportionnel à la polarisation de spin produite par une impureté sur l'autre. Ce couplage -ou couplage de Blandin- est de forme  $J_{12} \alpha \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$ . On obtient donc, par un mécanisme différent, une interac-

tion analogue à celle de Ruderman-Kittel, désignée communément par le sigle RKKY<sup>(15)</sup>.

Les oscillations de densité de charge ont donc une origine purement coulombienne. L'écrantage se comprend classiquement car il ne peut subsister de champ électrique à longue portée dans un conducteur. Au point de vue quantique, il y a dans un potentiel en  $-\frac{Z}{r}$  une infinité d'états liés au-dessous de la bande de conduction et les électrons de conduction gagnent de l'énergie en les occupant et produisent ainsi un écrantage local. Une notion qui trouve sa signification dans un cadre aussi large, et qui s'exprime de plus par des fonctions sans singularité hormis à l'origine, peut présenter des situations physiquement intéressantes.

Il convient de remarquer ce qui sépare l'approche de Friedel de celle d'Anderson. Pour le premier, l'énergie d'échange est à l'origine de la condition d'apparition d'un moment localisé et les oscillations de densité de charge se superposent à l'effet d'échange. Pour le second, la seule prise en compte de l'énergie coulombienne résulte d'un artifice de calcul.

Considérons deux impuretés à la distance  $r$  l'une de l'autre,  $r$  étant assez grand pour qu'elles ne soient ni soumises à une interaction d'échange ni à un couplage de Blandin. La susceptibilité  $\chi_1$  de l'impureté isolée subit une variation  $\delta\chi_1$  provenant de  $\delta\rho_d(E_F)$

$$\frac{\delta\chi_1}{\chi_1} = \frac{\delta\rho_d}{\rho_d} \left[ 1 + \frac{1}{1 - \frac{U}{2}\rho_d} \right] \text{ en écrivant } U \text{ pour } U_{\text{eff}} \quad (5)$$

soit alors  $\delta\rho_c$  l'accroissement de  $\rho_d$  tel que :

$$1 - \frac{U}{2}(\rho_d + \delta\rho_c) = 0$$

que nous appellerons accroissement critique.

Nous avons trois possibilités suivant le signe et l'amplitude de  $\delta\rho_d(E_F)$  :

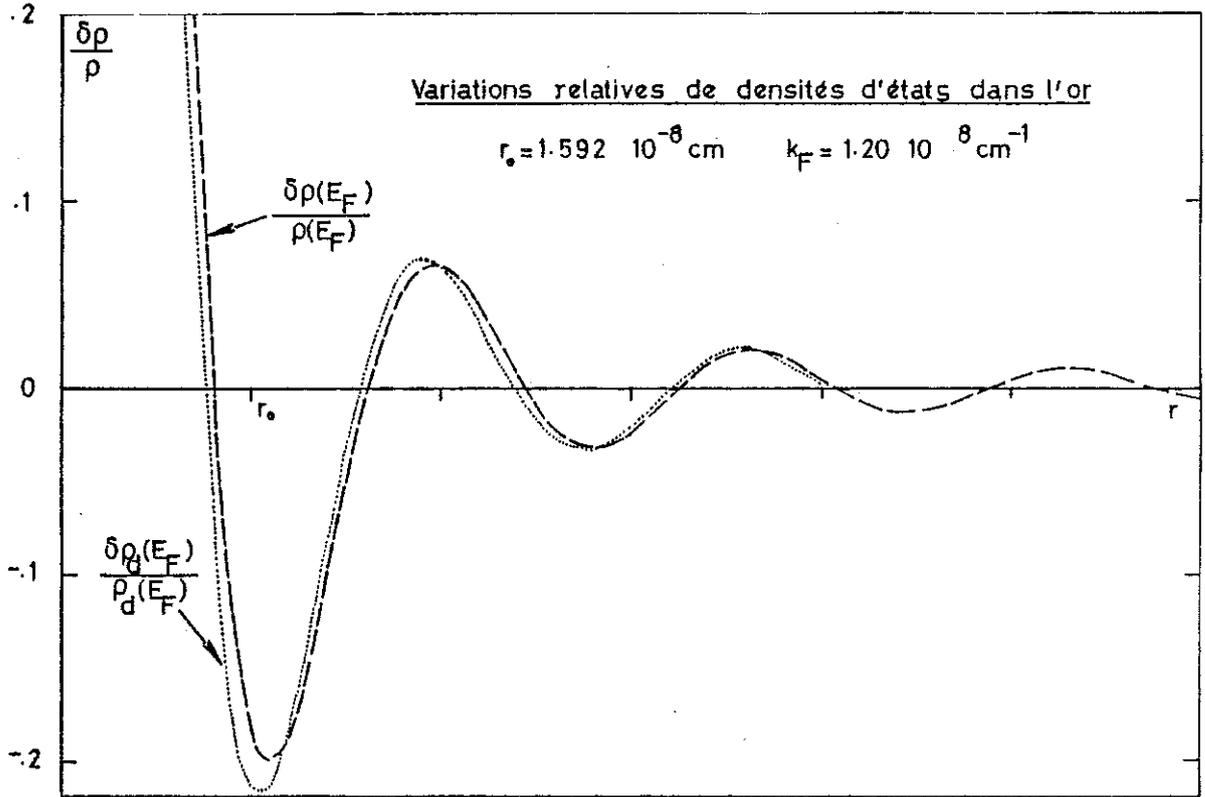


Figure 1 : On a représenté d'une part la forme asymptotique de la variation de densité d'états  $\frac{\delta\rho(E_F)}{\rho(E_F)}$  créée à distance  $r$  par une impureté  $3d^7$  ou  $4d^7$  placée à l'origine et d'autre part la forme asymptotique de la variation de densité d'états  $\frac{\delta\rho_d(E_F)}{\rho_d(E_F)}$  créée sur une impureté  $d^7$  par une autre impureté  $d^7$  à distance  $r$ . Les paramètres caractéristiques pour l'or sont le vecteur de Fermi  $k_F = 1,20 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$  et le rayon  $r_0 = 1,592 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  d'une sphère contenant un électron. Pour les deux impuretés  $\phi_\ell = \frac{3\pi}{10}$ . On remarque que ces variations sont tout à fait comparables et ne se distinguent pas l'une de l'autre à partir de quelques distances atomiques.  $\frac{\Delta\rho_d}{\rho_d} \approx \frac{\Delta\rho}{\rho}$ ,  $\rho(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2} = \frac{3N}{2E_F} = 1,61 \cdot 10^{22} \text{ états/eV.cm}^3$  dans un modèle d'électrons libres. En tenant compte de la chaleur spécifique électronique on trouve  $1,83 \cdot 10^{22} \text{ états/eV.cm}^3$ . Les oscillations de densité d'états en fonction de  $r$  ont une période spatiale  $R = \frac{\pi}{k_F} = 2,618 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,644 r_0$ . Dans les couches de même épaisseur qui entourent l'impureté, la densité d'états est alternativement augmentée et diminuée. Le rayon critique tel que  $\Delta\rho = (2\ell+1)\rho_d(E_F)\sin\phi_\ell \frac{\sin(2k_F R + \phi_\ell)}{(k_F R)^2} = \frac{1}{\eta}$  passe de  $0,51 r_0$  à  $0,58 r_0$  pour  $1 < \eta < 1000$ . La densité critique est très localisée sur l'impureté.

a)  $\delta\rho_d(E_F) < 0$  ;  $\delta\chi_1 < 0$  : la susceptibilité décroît et l'impureté devient moins magnétique.

b)  $0 < \delta\rho_d(E_F) < \delta\rho_c$  ;  $\delta\chi_1 > 0$  : la susceptibilité croît et l'impureté devient plus magnétique :

$$\frac{\delta\rho_c}{\rho_d(E_F)} = \frac{1 - \frac{U}{2}\rho_d}{\frac{U}{2}\rho_d} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{\frac{U}{2}\rho_d}$$

Or, la densité d'états par électron  $d$  est de l'ordre de  $\frac{3}{2U}$  donc  $\rho_d(E_F) \frac{U}{2} \sim 1$  et

$$\frac{\delta\rho_c}{\rho_d(E_F)} \sim \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

(voir le commentaire de la figure 1).

Ainsi, lorsqu'on se trouve dans un domaine de température où l'impureté n'est pas très loin du magnétisme et que le facteur  $\eta$  est grand, il suffit d'un très faible accroissement de la densité d'états pour que cette impureté devienne magnétique et qu'interviennent alors d'autres modes d'interactions entre les impuretés.

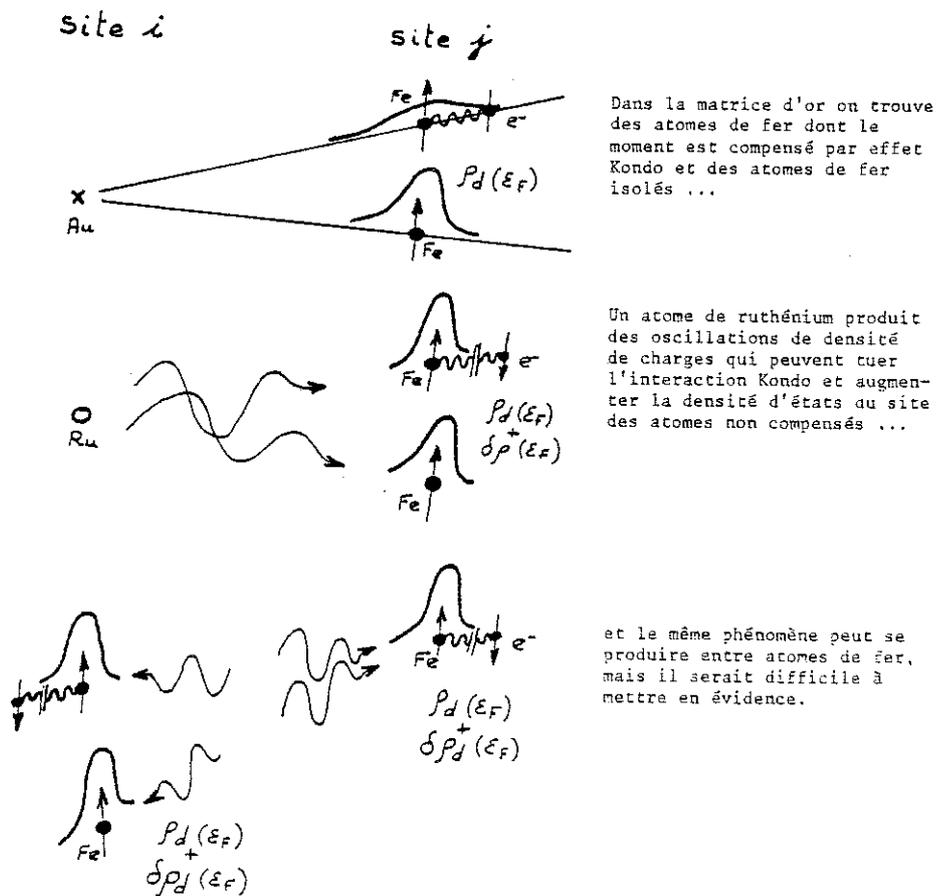
c)  $\delta\rho_d(E_F) > \delta\rho_c$  l'impureté est magnétique. Elle est caractérisée par son spin et l'interaction est, suivant la distance qui la sépare de ses voisins, de type échange ou de type

$$\frac{\cos(k_F r)}{r^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

C'est la seconde de ces possibilités qui retiendra notre attention. Les oscillations de Friedel provenant d'une impureté au site  $i$  créent au site  $j$  un accroissement  $\delta\rho(E_F)$  et peuvent ainsi provoquer l'apparition d'un moment magnétique sur l'impureté qui se trouve en  $j$ . Mais le déphasage  $\phi_\lambda$  qui est l'élément majeur de ces oscillations ne dépend que de  $Z$ , différence de charge entre l'impureté et la matrice. Si donc en  $j$  se trouve une impureté de fer dont le spin est compensé par effet Kondo, les oscil-

lations produites en ce point par une impureté non magnétique de même Z située en i vont rendre le fer plus magnétique.

L'impureté en i pourrait être elle-même une impureté de fer non magnétique, mais la preuve expérimentale ne serait pas convaincante en raison de la difficulté de départager alors les différentes formes d'interactions Fe-Fe. Il est préférable que ce soit une impureté de nature autre. Et le choix du ruthénium s'est imposé tout naturellement.



La condition de Blandin permet de déterminer l'importance relative du découplage des électrons 3d et d'expliquer l'allure de la résistivité résiduelle des alliages à base d'or qui s'obtient par l'expression due à Friedel<sup>(2)</sup> :

$$\Delta\rho/c = 20 \frac{m^*}{\pi e^2 N \rho_d(E_F)} \sin^2 \phi_\ell \quad (7)$$

qui donne une limite pour la résistivité de 20  $\mu\Omega\text{cm/at\%}$ . Il y a deux pics de résistivité correspondant au découplage maximal des électrons 3d dont l'un est au niveau du fer.

Or, les mesures de résistivité de Toyoda et Kume<sup>(16)</sup> montrent que la formule de Friedel n'est pas satisfaite pour les éléments de la série 4d et qu'on observe en particulier une très faible valeur de résistivité résiduelle pour Ru. Les électrons d de cet élément ne sont que très faiblement découplés et par conséquent il n'est pas magnétique et ne saurait engendrer une quelconque polarisation de spin à longue distance. On voit donc que, si dans un alliage AuFe très dilué, on ajoute des impuretés Ru et si la susceptibilité de Fe est augmentée, comme Ru est non magnétique et de plus isoélectronique de Fe, cet accroissement de  $\chi_{\text{Fe}}$  ne peut venir que d'un effet de densité d'états. C'est ce que nous nous efforcerons de mettre en évidence, tout en essayant de préciser la concentration critique à partir de laquelle on observe le phénomène.

On conçoit cependant qu'une impureté 3d ne verra pas surgir d'un coup un moment magnétique comme le laisserait supposer la divergence brusque de  $\chi_1$ . Au voisinage de la concentration critique, l'impureté appréhende son passage à l'état magnétique et on l'appellera "presque magnétique".

Le renforcement du moment magnétique sur le fer a pour conséquence de favoriser l'accroissement des paires de fer presque magnétiques et magnétiques<sup>(17)</sup>. Nous reviendrons sur le rôle joué par ces paires en rappelant les propriétés de l'alliage AuFe. Au préalable nous examinerons les conséquences de la conclusion que nous tirons en appendice à la suite de l'étude du modèle de Friedel-Anderson : dans l'apparition d'un moment localisé sur une impureté, le paramètre essentiel est  $\rho_d(\varepsilon_F) \sim \frac{1}{\Delta}$ . Ces conséquences ont été suggérées par Tournier<sup>(12)</sup>.

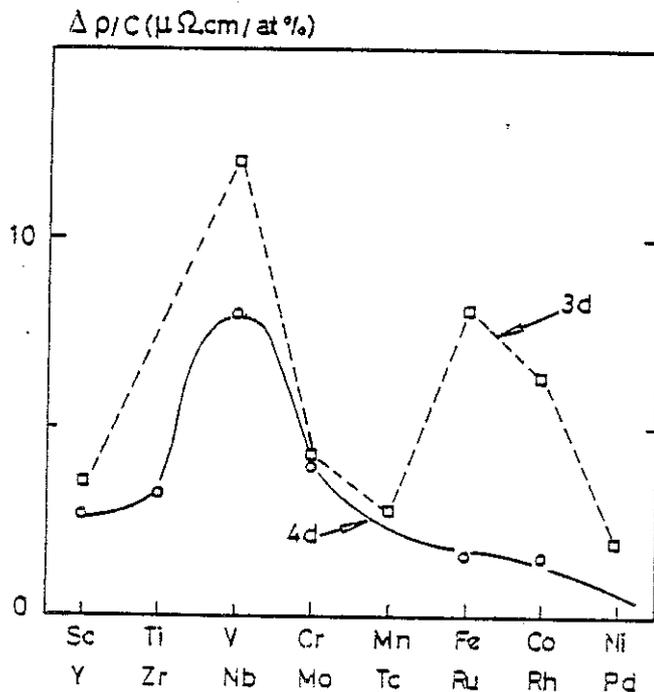


Figure 2 : Mesure de la résistivité résiduelle des éléments de la série 4d sans l'or. Le découplage maximal a lieu pour Nb. Dans les alliages à base de cuivre, on trouve également une très faible résistivité résiduelle pour Ru.

## II - LES HYPOTHESES DE TOURNIER

A partir des propriétés analytiques de la densité des états au site de l'impureté, on définira une impureté magnétique, presque magnétique, non magnétique. On évaluera la fraction de telles impuretés pour un alliage de concentration  $c$  en impuretés et on en déduira une approximation de la susceptibilité initiale  $\chi_i \approx \chi_1 c + \chi_2 c^2$ .

Le raisonnement suivra trois étapes.

a) La densité d'états induite a pour expression :

$$\delta\rho = 2\rho_d(E_F) \frac{\sin(2k_F r + \psi) \sin\phi_\ell}{(k_F r)^2}$$

où  $\psi = \phi_\ell$  dans l'expression (3) et  $\psi = 3\phi_\ell$  dans l'expression (4).

Compte tenu de la forme de la densité d'états au niveau lié virtuel dans le modèle de Friedel-Anderson, la distribution de ces densités d'états induites est également une lorentzienne de largeur :

$$\Delta\rho = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} M_2 \sqrt{\frac{M_2}{M_4}}$$

où  $M_2 = \langle \delta\rho^2 \rangle$  et  $M_4 = \langle \delta\rho^4 \rangle$  sont respectivement le 2ème et le 4ème moment de la distribution.

Calculés pour un réseau cubique faces centrées, ces moments ont pour expressions (18) :

$$M_2 = \frac{4c}{d^3} \int_{d/\sqrt{2}}^{\infty} \delta\rho^2 \cdot 4\pi r^2 dr \approx A \langle \sin^2(2k_F r + \phi) \rangle \frac{\sqrt{2}}{d} \text{ avec } A = \frac{2^6 \pi c \rho^2 \sin^2 \phi_\ell d}{(k_F d)^4}$$

$$M_4 = \frac{4c}{d^3} \int_{d/\sqrt{2}}^{\infty} \delta\rho^4 \cdot 4\pi r^2 dr = A \frac{\Delta\rho^2 \sin^2 \phi_\ell}{k_F^4} \int_{d/\sqrt{2}}^{\infty} \sin^4(2k_F r + \psi) \frac{dr}{r^6}$$

$$\approx A \frac{\rho^2 \sin^2 \psi_\ell}{k_F^4} \langle \sin^4(2k_F r + \psi) \rangle \frac{2}{5d^5} =$$

$$A \frac{\rho^2 \sin^2 \phi_\ell}{(k_F d)^4} \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{2}{5d}$$

$$\text{dont on déduit } \Delta\rho = \frac{\pi^2}{3} \cdot 2^{5/2} \cdot 5^{1/2} \frac{\cos \sin \phi_\ell}{(k_F d)^2} = \frac{41,6c\rho \sin \phi_\ell}{(k_F d)^2} \quad (8)$$

On a écrit  $\rho$  pour  $\rho_d(E_F)$  lorsqu'aucune confusion n'était à craindre.

b) La susceptibilité  $\chi_1 = \eta \mu_B^2 (2\ell+1) \rho$  devient  $\chi = \chi_1 + \frac{\partial \chi_1}{\partial \rho} \delta\rho$  sous l'effet d'une variation  $\delta\rho$  ou, en posant  $X = \frac{\chi}{\chi_1}$

$$X = 1 + \frac{\eta}{\rho_d(E_F)} \delta\rho \quad (9)$$

au second ordre près, si la distribution de  $\delta\rho$  est lorentzienne, la distribution de  $X$  l'est aussi, ce qui s'exprime par la relation

$$P(X)dX = P(\delta\rho)d(\delta\rho) \quad (10)$$

c) On fait alors intervenir explicitement la variation critique  $\delta\rho_c$  telle que

$$1 - \frac{U\rho}{2} - \frac{U\delta\rho_c}{2} = 0, \text{ soit } \frac{\delta\rho_c}{\rho} = \frac{1 - \frac{U\rho}{2}}{\frac{U\rho}{2}} \quad \delta\rho_c = \frac{2}{U\eta} \quad (11)$$

et on exprime  $X = \frac{X}{X_1}$  pour des variations  $\delta\rho$  finies, ce qui conduit, en tenant compte de la relation (11) à :

$$\delta\rho = \frac{X-1}{\frac{1}{\rho} + \frac{X}{\delta\rho_c}} \quad d(\delta\rho) = \frac{\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\delta\rho_c}}{\left(\frac{1}{\rho} + \frac{X}{\delta\rho_c}\right)^2} dX \quad (12)$$

En supposant que (10) soit toujours valable pour des variations finies, il vient :

$$P(\delta\rho)d(\delta\rho) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho^2 + \delta\rho^2} \frac{\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\delta\rho_c}}{\left(\frac{1}{\rho} + \frac{X}{\delta\rho_c}\right)^2} dX = \frac{1}{\pi} \frac{X_0}{X_0^2 + (X-A)^2} dX$$

$$\text{avec } X_0 = \frac{\Delta\rho\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\delta\rho_c}\right)}{1 + \frac{\Delta\rho^2}{\delta\rho_c^2}} \quad A = \frac{1 - \frac{\Delta\rho^2}{\rho\delta\rho_c}}{1 + \frac{\Delta\rho^2}{\delta\rho_c^2}} \quad (13)$$

$$\text{posant } x_0 = \frac{\Delta\rho}{\delta\rho_c} \quad X_0 = \frac{x_0(1 + \frac{\delta\rho_c}{\rho})}{1+x_0^2} \quad A = \frac{1-x_0 \frac{\Delta\rho}{\rho}}{1+x_0^2} \quad (14)$$

d'après la relation (8), en prenant pour le fer dans l'or  $Z = 3$   
 $k_F = 1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$   $d = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{41,6 \text{ c} \sin(3\pi/10)}{(k_F d)^2} = 1,46 \text{ c} \quad \frac{\delta\rho_c}{\rho} = \frac{\delta\rho_c}{\Delta\rho} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{1,46 \text{ c}}{x_0}$$

dans la limite très diluée,  $c \sim 10^{-4}$  et les expressions (14) peuvent s'écrire

$$X_0 \sim \frac{x_0}{1+x_0^2} \quad A \sim \frac{1}{1+x_0^2}$$

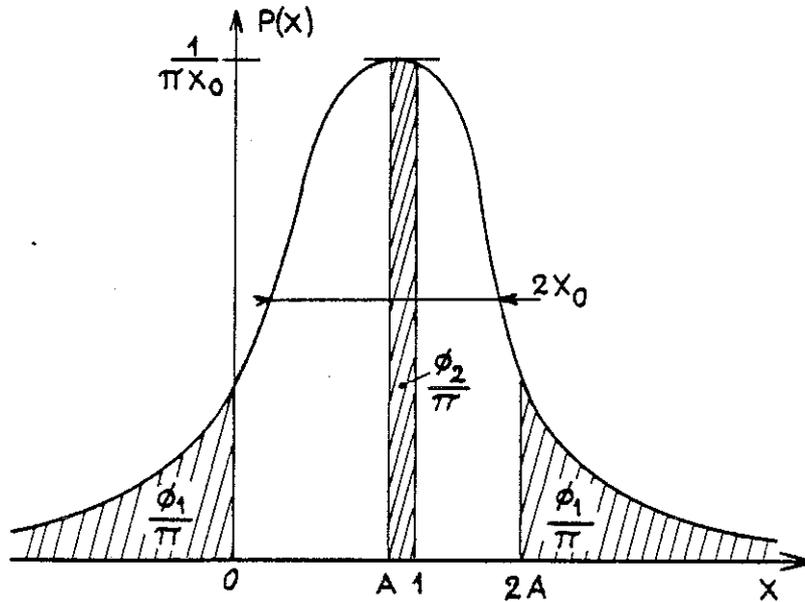


Figure 3 : Fonction de distribution de la susceptibilité réduite.

La fonction de distribution  $P(X)$ , fonction de la variable réduite  $X$  est une lorentzienne de hauteur  $\frac{1}{\pi X_0}$  centrée en  $A$  et de largeur à mi-hauteur  $2X_0$ .

$$\text{Soient } \int_{-\infty}^0 P(X) dX = \frac{1}{\pi} \text{Arctg } \frac{X_0}{A} = \frac{\phi_1}{\pi}$$

$$\int_A^1 P(X) dX = \frac{1}{\pi} \text{Arctg } \frac{1-A}{X_0} = \frac{\phi_2}{\pi}$$

Les aires caractéristiques déterminées par la courbe s'expriment uniquement en fonction de  $\phi_1$  et  $\phi_2$  avec  $\phi_1 + \phi_2 < \frac{\pi}{2}$  (figure 3).

Remarquons alors que, dans le cas magnétique où  $\delta\rho_d(\epsilon_F) > \delta\rho_c(\epsilon_F)$ , la variable  $X$  est négative et la fraction d'impuretés magnétiques est alors  $\frac{\phi_1}{\pi}$ . Si l'on considère que les impuretés magnétiques et presque magnétiques s'obtiennent à partir de la densité critique par les oscillations de charge, à contribution positive pour les premières et négatives pour les secondes, elles sont alors en égale proportion et les impuretés presque magnétiques correspondent à  $2A \leq X < \infty$ .

Ces résultats s'obtiennent en admettant simplement la relation (10), sans qu'il soit nécessaire de faire des approximations.

On peut écrire, en tenant compte de la relation (11)

$$x_0 = \frac{\Delta\rho}{\delta\rho_c} = \frac{U\eta\Delta\rho}{2} = \frac{U\rho}{2} \cdot \eta \frac{\Delta\rho}{\rho} \sim \eta \frac{\Delta\rho}{\rho},$$

approximation valable au voisinage de la condition d'apparition du magnétisme. Dans la limite où  $x_0$  est faible, on obtient :

$$\phi_1 = \text{Arctg} \frac{X_0}{A} \sim \text{Arctg} X_0 \sim X_0 \sim x_0 \sim 1,46 \eta c$$

On peut en déduire une expression approchée de la susceptibilité globale d'un ensemble de N atomes contenant la concentration c d'impuretés, chacune d'elles ayant la susceptibilité  $\chi_1$

$$\chi = Nc\chi_1 \left[ \int_0^{2A} XP(X)dX + 2 \int_{-\infty}^0 XP(X)dX \right]$$

$$\int_0^{2A} XP(X)dX = \frac{2AX_0}{\pi} \text{Arctg} \frac{A}{X_0} = \frac{2AX_0}{\pi} \left[ \frac{\pi}{2} - \phi_1 \right] \sim \frac{2AX_0}{\pi} \cdot \frac{1}{X_0} \sim \frac{2A}{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^0 XP(X)dX + \int_{2A}^{\infty} XP(X)dX \sim \frac{2AX_0}{\pi} \left[ \frac{\pi}{2} + \phi_1 \right] \sim \frac{4A}{\pi} X_0 \sim \frac{4A}{\pi} x_0$$

en tenant compte de l'approximation  $x_0 \sim \eta \frac{\Delta\rho}{\rho} \sim 1,46 \eta c$

$$\chi \approx \frac{2ANc}{\pi} \chi_1 \left[ 1 + \frac{2,92}{\pi} \eta c \right]$$

ou  $\chi \approx Nc\chi_1 + Nc^2\chi_2$  avec  $\chi_2 \sim \eta\chi_1$ .

Le premier terme proportionnel à c est la susceptibilité des impuretés isolées ( $0 \leq X \leq 2A$ ).

Le second terme, proportionnel à  $c^2$ , est la susceptibilité des impuretés non isolées, c'est-à-dire des impuretés appariées.

La susceptibilité  $\chi_2$ , indépendante de  $c$ , est renforcée d'un facteur de l'ordre de  $\eta$ .

Au voisinage de la concentration critique,  $x_o = \frac{\Delta\rho}{\delta\rho_c} = 1$

$$\frac{X_o}{A} = \frac{x_o \left(1 + \frac{\delta\rho_c}{\rho}\right)}{1 - x_o \frac{\Delta\rho}{\rho}} = \frac{1 + 1,46 c}{1 - 1,46 c} \sim 1 \text{ pour } c \ll 1$$

La condition  $c \ll 1$  est toujours satisfaite pour les alliages dilués et on obtient alors  $\phi_1 = \phi_2 = \frac{\pi}{4}$ . La fraction d'impuretés magnétiques devient  $\frac{\phi_1}{\pi} = \frac{1}{4}$ . C'est également la fraction d'impuretés presque magnétiques.

Il serait intéressant, pour vérifier cette conséquence, de faire des mesures d'aimantation isotherme pour une valeur aussi grande que possible du rapport  $\frac{\mu_{BH}}{kT}$  afin d'atteindre réellement la saturation de l'alliage. On devrait observer une cassure de la courbe d'aimantation lorsque les impuretés presque magnétiques étant saturées, vient le tour des impuretés.

Nos hypothèses étayées, notre choix s'est porté sur le système AuRuFe que nous avons étudié en un premier temps. Des difficultés à caractère métallurgique ne nous ont pas permis de tirer tout le parti souhaitable de nos mesures. Nous avons alors reporté notre attention sur le système AuTiFe qui avait été étudié à d'autres fins au laboratoire et ne présentait pas les mêmes contraintes de solubilité que le précédent. Les conclusions globales auxquelles nos mesures nous ont conduit ne nous ont pas paru aussi convaincantes que nous l'eussions espéré. Elles font l'objet de la première partie de ce mémoire.

Notre travail s'inscrivant dans une longue suite de recherches analogues devait trouver sa justification dans des résultats nouveaux. Fort de l'idée que tous les effets d'adjonction d'impuretés 3d se ramènaient à modifier la largeur de l'état lié virtuel ou, ce qui revient au même, la densité des états, nous avons repris comme matrice de base l'alliage CuCo, dont les propriétés magnétiques déjà bien connues étaient

précisées dans le même temps par des travaux menés en parallèle dans le laboratoire.

La seconde partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude du système CuCoFe. Comme pouvaient le laisser penser les résultats antérieurs, ce sont surtout des effets de concentration que nous avons mis en évidence et tout particulièrement la prépondérance de l'interaction Fe-Co. Ainsi, notre motivation première s'en est trouvée quelque peu dévoyée et nos résultats se sont ajoutés à ceux dégagés entre autres dans l'étude du système CuNiFe.

Bibliographie du chapitre I

- 1 - P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124, 1 (1961) et références incluses.  
Pour éclairer la lecture on pourra consulter :
  - L. LANDAU et L. LIFSCHITZ, Mécanique quantique (Ed. de Moscou)
  - Ch. KITTEL, Théorie quantique du solide (Dunod)
  - R. WHITE, Quantum theory of magnetism (Mc GrawHill)
  
- 2 - J. FRIEDEL, Journal de Physique 23, 692 (1962) et références incluses.  
Pour les références, consulter en outre :
  - L. SCHIFF, Quantum mechanics
  - MESSIAH, Mécanique quantique (Dunod)
  - FRIEDEL, Cours de DEA (Orsay)Pour une synthèse de ces articles on consultera également Ecole d'Eté de Varenna (1967).
  
- 3 - J.R. SCHRIEFFER, P.A. WOLFF, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
  
- 4 - A. BLANDIN, J. Appl. Phys. 39, 2, 1285 (1968).  
A. BLANDIN, Thèse Orsay (1961).
  
- 5 - B. COQBLIN, A. BLANDIN, Adv. in Phys. 17, 281 (1969).
  
- 6 - R.H. PARMENTER, Phys. Rev. 8, 3, 1273 (1973).
  
- 7 - J.R. SCHRIEFFER, D.C. MATTIS, Phys. Rev. 140, 1412 (1965).
  
- 8 - D.J. KIM, Phys. Rev. 1, 9, 3725 (1970).

- 10 - J. KONDO, Progr. Theoret. Phys. 32, 37 (1964).  
Voir les articles de Solid State Physics (vol. 23).
- 11 - P. LEDERER, D. MILLS, Solid State Commun. 5, 131 (1967).  
P. LEDERER, D. MILLS, Phys. Rev. 165, 3, 837 (1968).
- 12 - R. TOURNIER, LT 13 Proceedings 2, 257 (1972).
- 13 - E. DANIEL, J. Phys. et le Radium 20, 51 (1959).
- 14 - B. CAROLI, J. Phys. Chem. Solids 28, 1427 (1968).
- 15 - M.A. RUDERMANN, C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954).  
T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys. 16, 45 (1956).  
K. YOSHIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- 16 - TOYODA , J. Phys. Soc. Japan 39 (1975).
- 17 - J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Lett. 25, 3, 867 (1970).

C H A P I T R E I I

LES ALLIAGES TERNAIRES A BASE D'AuFe

~+~+~+~

I - RAPPEL DE RESULTATS ANTERIEURS - GENERALISATION

1 - Le système Au-Fe

L'alliage AuFe appartient à la catégorie des systèmes magnétiques dans lesquels les moments localisés sur l'impureté sont soumis à l'interaction de RKKY. La distribution des champs moléculaires agissant sur les impuretés,  $p(H,T)$ , est caractérisée par une largeur  $\Delta$  proportionnelle à la concentration et une densité de sites en champ nul  $p(0,0)$  proportionnelle à  $1/c$ <sup>(1,2)</sup>.

Cette distribution conduit à une susceptibilité

$$\chi = 2 p(0,0) 2S \mu_B N_o c \quad (1)$$

et un coefficient de chaleur spécifique  $\gamma = \frac{\Delta C_P}{T}$  tel que

$$\Delta C_P = \frac{1}{2} (\pi^2/3) (N_o c / \mu_B) p(0,0) k^2 \frac{2S}{2S+1} \cdot T \quad (2)$$

indépendants de la concentration.

Dans la limite diluée, où la concentration en impuretés est inférieure à  $10^{-3}$ , la susceptibilité tend vers la valeur limite  $\chi = 0,65 \cdot 10^{-3}$  uem/mole et le coefficient de chaleur spécifique  $\gamma = \Delta C_P / T = 3,0 \cdot 10^{-3}$  J.K<sup>-2</sup> mole<sup>-1</sup>. L'élimination de  $p(0,0)$  entre les relations 1 et 2 conduit à la relation<sup>(3,4)</sup>

$$\frac{\Delta C_P}{\chi T} = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k}{\mu_B} \right)^2 \frac{1}{2S+1} \quad (3)$$

approximativement satisfaite pour  $S = 3/2$ . Ces propriétés sont compatibles avec l'existence d'atomes d'impuretés caractérisés par un spin bon nombre quantique et portant un moment magnétique  $\mu = 2S\mu_B$ . C'est un verre de spins régi par des lois d'échelle où interviennent des variables thermodynamiques intensives réduites  $\frac{T}{c}$ ,  $\frac{H}{c}$ ,  $\frac{P}{c}$  et qui présente des propriétés magnétiques particulières fonctions du temps. Ces propriétés se modifient dans la limite basse température et faible concentration, domaine où l'effet Kondo est prépondérant. Dans ce cas, le spin  $S$  de l'impureté est couplé au spin  $s$  des électrons de conduction et le moment magnétique de l'impureté est réduit, voire évanescent. Ce qui apparaît à travers la mesure est une valeur moyenne traduite par un moment magnétique "effectif". Pour exprimer ce moment moyen, on remplacera la moyenne thermique  $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$  par  $S'^2(T)$  où  $S'$  est le spin effectif, variable continue fonction de la température telle que  $S'^2(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$  et  $S'^2(T \rightarrow \infty) = S(S+1)$ .

On étendra cette assimilation au cas du couplage ferromagnétique fort en remplaçant  $\langle (2S)^2 \rangle = 2S(2S+1)$  par  $4S'^2(T) = 2S'(2S'+1)$  où  $2S'(T)$  est le spin effectif de la paire tel que  $4S'(T \rightarrow \infty) = 2S(2S+1)$ .

Dans une théorie de champ moléculaire, les impuretés soumises à un faible champ local sont celles qui réagissent le plus facilement à un champ extérieur : c'est la raison pour laquelle le facteur  $p(0,0)$  apparaît dans les expressions 1 et 2. Si les impuretés sont dans un état de spin compensé, c'est-à-dire au-dessous d'une énergie caractéristique  $k_B T_K$  dite énergie Kondo, elles réagiront lorsqu'elles seront soumises à un champ moléculaire inférieur à  $\frac{k_B}{\mu_B} T_K$ .

Du point de vue phénoménologique, la susceptibilité initiale d'un ensemble de  $N$  impuretés ayant un moment effectif  $\langle \mu \rangle$  et une température caractéristique  $T_K$  s'exprimera à l'aide d'une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T+T_K} \quad (4)$$

où  $C$  est la constante de Curie

$$C = N \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3k_B} \quad (5)$$

Si la mesure se fait à haute température  $T \gg T_K$ , alors  $\chi \sim \frac{C}{T}$  et le système a un comportement paramagnétique, c'est-à-dire que l'énergie thermique est prépondérante et fait oublier le phénomène d'ordre qui se produit à  $T_K$  pour ne retenir que l'effet des moments magnétiques. Dans notre terminologie, nous appellerons magnétiques de telles impuretés.

Si la mesure se fait à basse température  $T \ll T_K$ , on peut écrire  $\chi \sim \frac{C}{T_K}$ , la susceptibilité sera constante et le système sera dit non magnétique. Cela ne veut pas dire que le système se refuse à répondre à une excitation magnétique. Bien au contraire. C'est à cette condition qu'il y est le plus susceptible au sens courant du terme. Enfin au voisinage de  $T = T_K$  on conservera la forme de l'équation 4 et on dira que, dans un intervalle de températures comprises entre  $\frac{T_K}{3}$  et  $10 T_K$  environ, les impuretés sont "presque magnétiques".

Sans préjuger pour l'instant du mécanisme de couplage entre impuretés, nous pouvons avancer que les impuretés non magnétiques portent un moment réduit ou nul, qu'elles sont en interaction faible et que leur susceptibilité, leur aimantation, seront proportionnelles à la concentration des impuretés dans la matrice.

Les impuretés presque magnétiques porteront un moment magnétique qui, du fait des interactions et du recouvrement des orbitales électroniques, sera réduit par rapport à celui donné par les règles de Hund. Il n'est pas évident a priori que ce moment soit maximal, mais il est raisonnable de penser que ces impuretés presque magnétiques proviennent essentiellement des impuretés accouplées et que susceptibilité et aimantation des paires seront proportionnelles au carré de la concentration.

Les impuretés magnétiques porteront un moment maximal, elles seront fortement couplées et appartiendront à des groupes de plusieurs impuretés ou à des amas.

Ces conceptions conduiront à développer les différentes grandeurs mesurées en polynômes fonctions des puissances croissantes de la concentration en impuretés<sup>(5)</sup>.

Dans l'étude qu'il a consacrée au système AuFe, Tholence<sup>(6)</sup> a recherché l'influence de la concentration sur l'apparition du magnétisme. Il a tout d'abord montré que ce système a une susceptibilité à l'état ordonné qui cesse d'être indépendante de la concentration au-dessous d'une concentration critique  $5.10^{-4}$ . On appellera de tels systèmes alliages très dilués. La mesure de la susceptibilité initiale dans un large domaine de température (0,06 K - 70 K) et la mesure de l'aimantation en champs intenses à basse température lui ont permis de calculer la température de Kondo du fer dans l'or et, après qu'une étude analogue ait été conduite dans le système CuFe, d'avancer une hypothèse de paires d'impuretés magnétiques qui a été retenue dans la littérature sous le nom de modèle de Tholence et Tournier.

Parmi les éléments de cette contribution qui retiendront notre attention par la suite, il faut citer :

- la redéfinition de la concentration critique à partir de la température d'ordre et de  $T_K$ ,
- l'évaluation de la fraction d'impuretés encore magnétiques dans les alliages très dilués,
- l'analyse des causes de la décroissance de la susceptibilité dans l'état ordonné au voisinage de la concentration critique,
- la réapparition du moment dans un champ extérieur bien au-dessous de  $T_K$ .

Il est donc important d'exposer l'essentiel de ces résultats dont nous avons systématiquement tiré parti, en omettant les détails expérimentaux dont il a rendu compte par ailleurs.

## 2 - Evolution de la susceptibilité initiale en fonction de la température

La susceptibilité du fer dans l'or, c'est-à-dire la susceptibilité de l'échantillon diminuée de la susceptibilité de la matrice d'or, est représentée en fonction de la température pour différentes concentrations sur la figure II-1.

Cette susceptibilité est obtenue à partir des courbes d'aimantation tracées en champ faible ( $H < 160$  Oe). Dans la gamme de température considérée, les alliages les plus concentrés présentent un maximum qui devient de plus en plus aigu lorsque la concentration croît. C'est une des manifestations des propriétés des verres de spins sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement. La susceptibilité des alliages très dilués semble indépendante de la température au-dessous de la température du maximum  $T_M$ . Des mesures effectuées à plus basse température dans un réfrigérateur à dilution avec un SQUID conduisent à nuancer un peu cette affirmation mais ne modifient en rien les raisons qui nous feront choisir la concentration de fer dans nos propres échantillons.

Ce que nous retenons est que la susceptibilité des alliages les plus dilués ( $c < 113$  ppm) croît lorsque la température décroît jusqu'à 0,07 K. S'il existe de l'ordre magnétique dans ces alliages, il n'apparaît qu'au-dessous de cette température.

Comme nous l'avons indiqué, le premier outil d'analyse de la susceptibilité est la loi de Curie-Weiss : la représentation de l'inverse de la susceptibilité par impureté  $\frac{c}{\chi}$  est riche d'enseignement (fig. II.2).

Les alliages dilués ( $c > 10^{-3}$ ) au-dessus de  $T_M$  et les alliages très dilués au-dessus de 0,5 K suivent une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T+\theta}$  avec une dispersion relative de 10 % sur la pente des droites. Dans le domaine (0,5 K - 5 K) cette loi traduit le comportement de l'impureté non magnétique et on peut déduire le moment effectif moyen  $\langle \mu \rangle$  de

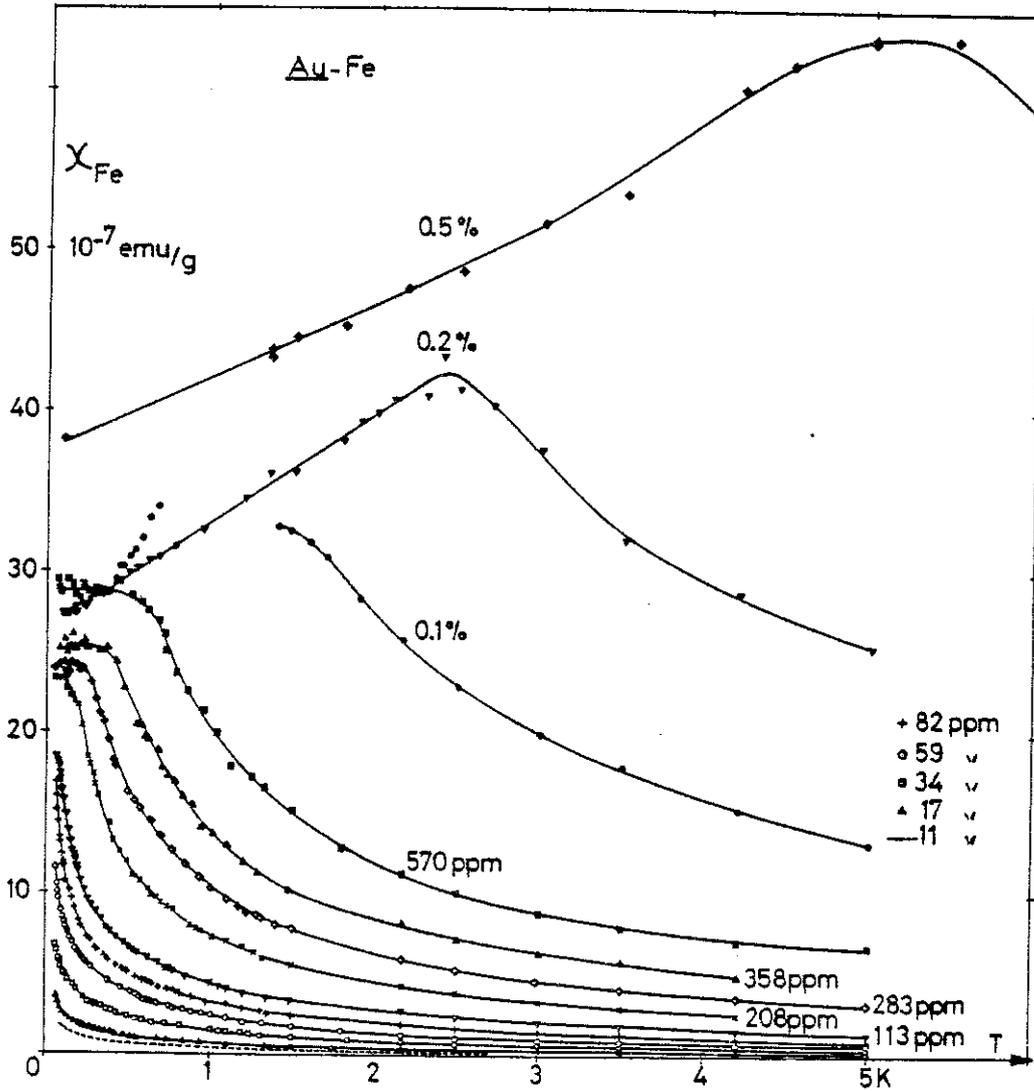


Figure II.1 : Susceptibilité initiale du fer dans l'or (d'après Tholence).  $\chi_{Fe}$  est la différence entre la susceptibilité mesurée sur l'échantillon et la susceptibilité de la matrice, soit  $-1,42 \cdot 10^{-7}$  uem/g d'après les mesures à haute température de Hurd. La concentration 570 ppm séparerait le régime Kondo où, aux faibles concentrations, les grandeurs magnétiques s'expriment sous la forme  $\alpha c + \beta c^2 + \dots$ , du régime verre de spins caractérisé par des lois d'échelles.

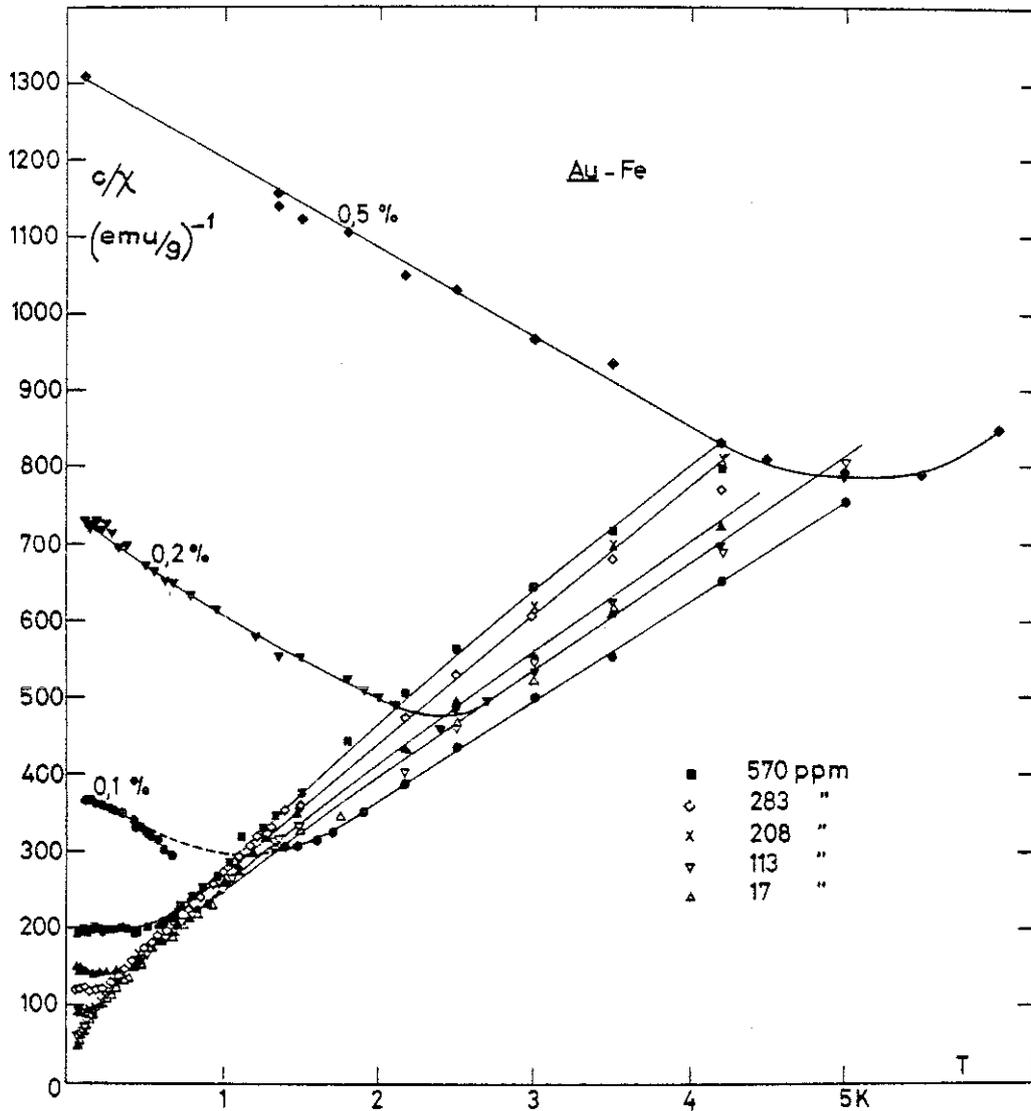


Figure II.2 : Inverse de la susceptibilité du fer  
(d'après Tholence).  
Au-dessus d'une température  $T_M$  correspondant au minimum de chaque courbe, le fer suit une loi de Curie-Weiss  $\chi = (C/T+\theta)$  qui permet de caractériser l'impureté non magnétique par extrapolation à  $c = 0$ .

l'expression 5. Ce moment est sensiblement indépendant de la concentration et vaut  $3,1 \pm 0,1 \mu_B$ .  $\theta$  diminue avec la concentration et tend vers la valeur limite  $0,46 \pm 0,4$  K quand la concentration tend vers 0.

Le fait caractéristique est la constance de  $\langle \mu \rangle$  et non sa valeur.

La loi de Curie  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$  traduit le comportement global d'une assemblée de particules de même moment total  $J$  sans interactions. C'est la limite  $\frac{\mu_B H}{kT} \rightarrow 0$  de la fonction de Brillouin  $B_J(\frac{\mu_B H}{kT})$  qui est remarquablement vérifiée dans le cas d'un modèle ionique et seulement dans ce cas<sup>(7)</sup>.

La loi de Curie-Weiss  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \epsilon$  traduit un écart au paramagnétisme dû au couplage ferro ou antiferromagnétique des moments élémentaires. La mesure de cet écart  $\epsilon = \frac{\theta}{C}$  serait constante si tous les moments élémentaires subissaient la même interaction dans tout le domaine de température.

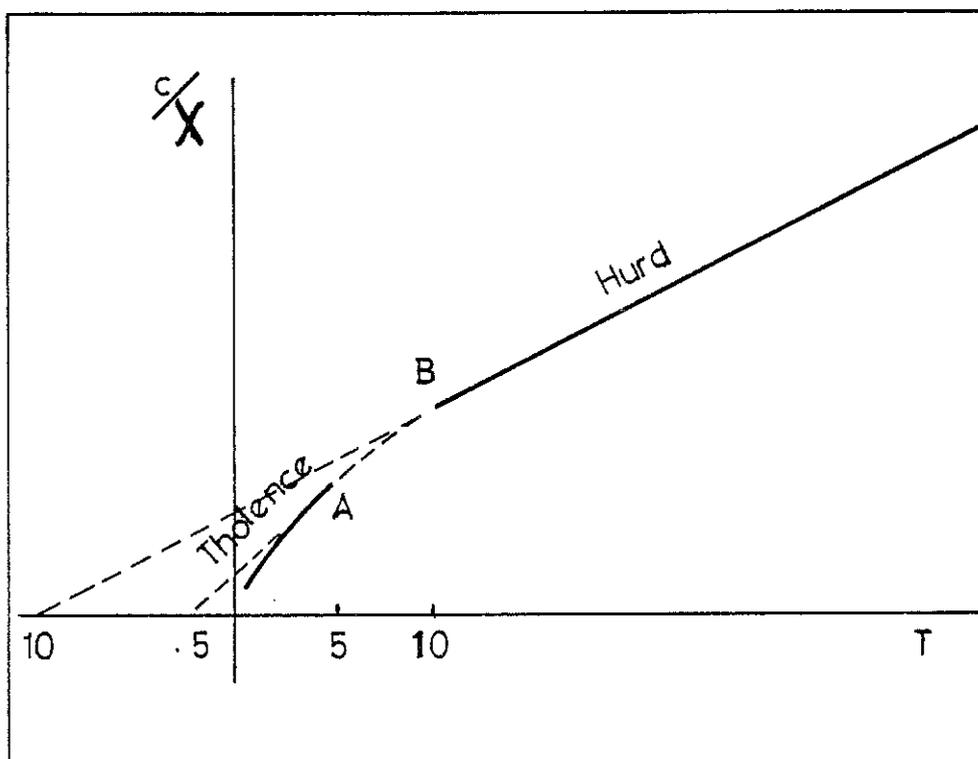
Cette hypothèse ne sera pas vérifiée. La température caractéristique de l'interaction, quelle que soit l'origine qu'on lui accorde, sera répartie pour l'ensemble des particules dans tout le domaine de température selon une distribution dont la forme pourra ou non être précisée. Il en résulte que la loi  $\frac{1}{\chi}(T)$  construite par l'expérimentateur présentera toujours une certaine courbure et que la linéarisation de tout ou partie de cette loi dépendra de l'intervalle de température où les mesures auront été faites. C'est le rayon de courbure à une température  $T$  qui sert d'échelle de mesure de l'interaction moyenne.

Si la loi de Curie-Weiss conserve la faveur de l'expérimentateur c'est d'une part en raison de sa simplicité d'exploitation et d'autre part, comme l'a fait remarquer Van Vleck<sup>(8)</sup>, qu'elle est bien mieux vérifiée en pratique que ne l'attendrait le théoricien. Cette loi permet une approche qualitative du phénomène et une comparaison de deux systèmes dans le même domaine de température.

Il n'est pour illustrer ce propos que de comparer les mesures de susceptibilité qu'ont faites Hurd<sup>(9)</sup> et Tholence<sup>(6)</sup> sur le même échantillon d'or contenant 100 ppm de fer dans des intervalles de température disjoints.

Hurd effectue ses mesures entre 10 K et 300 K. Elles sont bien représentées par une loi de Curie-Weiss avec  $\theta = 10$  K et  $\langle \mu \rangle = 3,7 \mu_B$ . La valeur du spin déduite de ces mesures est 1,42, relativement proche de la valeur 3/2 qui serait une bonne limite haute température. On peut en conclure que les impuretés sont dans un état magnétique bien défini et en interaction faible.

Tholence effectue ses mesures entre 0,05 K et 5 K, postérieurement à Hurd. Il constate un écart à la linéarité dans l'intervalle AB et une courbure de plus en plus prononcée lorsque la température décroît.



La partie quasi-linéaire de la courbe  $\frac{1}{\chi}$  (T) lui permet de définir  $\theta = 0,46$  K et  $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle = 3,1 \mu_B$ .

Pour interpréter ses mesures de susceptibilité dans le domaine (0,05 - 5 K) Tholence part des hypothèses suivantes :

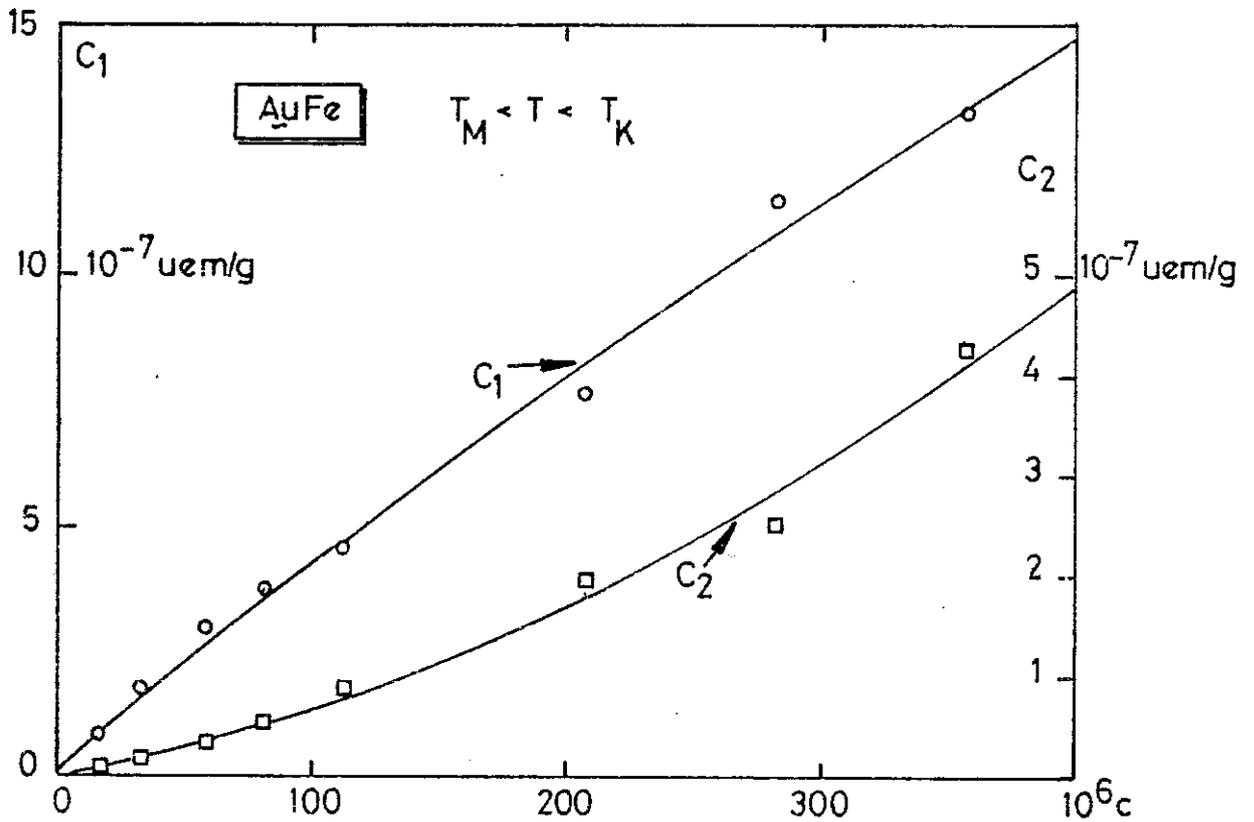
- a) L'alliage est formé d'impuretés non magnétiques, presque magnétiques et magnétiques.  
La séparation entre paires presque magnétiques, saturées dans 40 kOe, et paires magnétiques, saturées dans 1 kOe, est facile dans l'alliage CuFe dont la température de Kondo est élevée ( $T_K = 29$  K) mais elle n'est pas apparue clairement dans l'alliage AuFe.
- b) Les impuretés non magnétiques suivent une loi de Curie-Weiss de part et d'autre de  $T_K = 0,46$  K, ce qui correspond ici au domaine de température choisi.  
Ce moment effectif déduit de la constante de Curie est  $3,1 \mu_B$ . Il est indépendant de la concentration. Sa diminution par rapport à la valeur de Hund peut s'interpréter par un léger renforcement de l'interaction avec la matrice et les autres impuretés.
- c) Par analogie avec le nombre effectif  $p_{\text{eff}}$  des magnétons de Bohr calculé pour les ions du groupe du fer par application des règles de Hund,  $p_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ , expression qui tient compte du blocage du moment orbital, on déduit du moment mesuré  $\langle \mu \rangle$  un "spin effectif"  $S'$  satisfaisant la relation :  $\langle \mu \rangle = 2\sqrt{S'(S'+1)}$ . Au moment effectif  $\langle \mu \rangle = 3,1 \mu_B$  de l'impureté isolée correspond alors un spin effectif  $S' = 1,13$ .  $S'$  est indépendant de la concentration et de la température.

Nous avons exprimé nos réserves quant à cette assimilation. Nous l'adopterons néanmoins par la suite de façon à faciliter la comparaison entre l'alliage de base AuFe et les alliages ternaires dérivés.

- d) Les impuretés presque magnétiques ont une température de Kondo quasi nulle. On ne peut donc les distinguer des impuretés magnétiques et leur susceptibilité suit une loi de Curie. Ces impuretés sont appariées



comme on peut le voir sur la figure II.3.

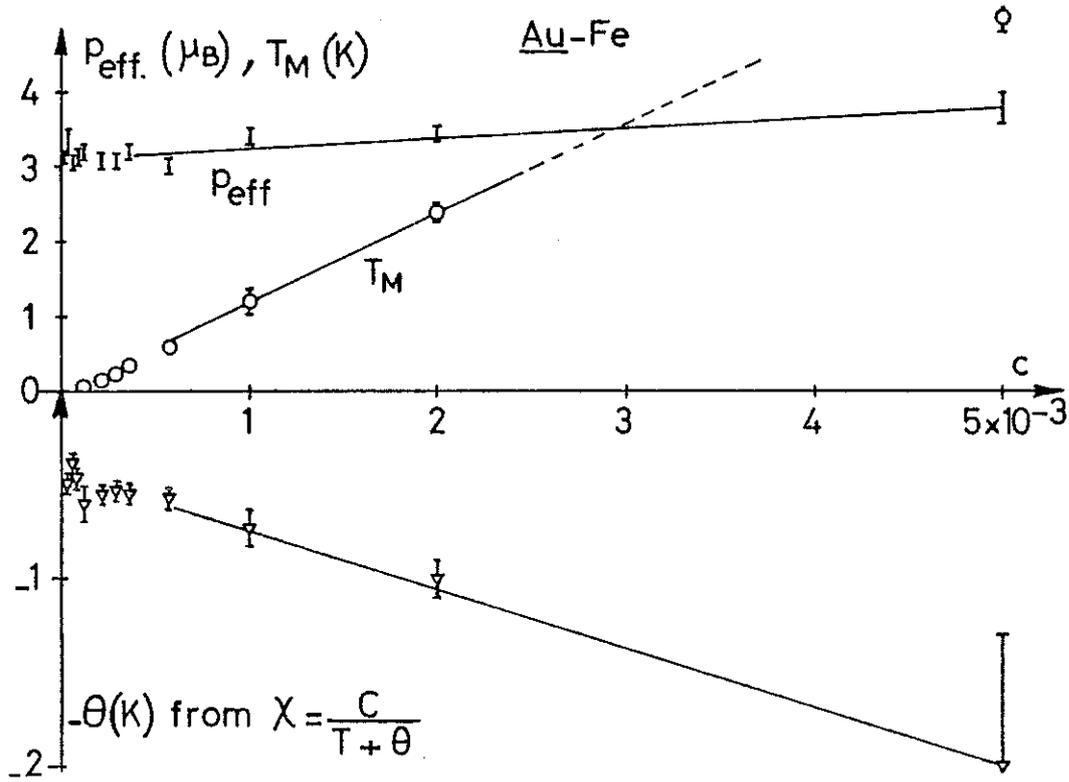


[ Figure II.3 : Constantes de Curie d'un alliage AuFe très dilué.

Nous ne relierons pas ici ces relations phénoménologiques à l'existence d'impuretés isolées ou de paires ; nous constatons simplement que la contribution relative des impuretés isolées, caractérisées par  $(C_1, \theta)$  décroît à mesure que la concentration augmente, tandis que la contribution relative des paires presque magnétiques et magnétiques, caractérisée par  $C_2$ , devient plus importante quand la concentration augmente.

Plus généralement, les atomes de fer subissent des interactions de plus en plus fortes lorsque croît leur concentration et ainsi l'apparition ou le renforcement d'un moment localisé s'en trouvent facilités.

Il en résulte une légère augmentation de  $p_{\text{eff}}$  et une augmentation de la température  $T_M$  du maximum de susceptibilité, comme le montre la figure II.4.



[ Figure II.4 : Evolution des paramètres caractéristiques d'un alliage très dilué AuFe en fonction de la concentration (d'après Tholence).

Par ailleurs cette température d'ordre  $T_M$  sert à caractériser les différents régimes de verres de spins. Pour le système AuFe notamment, le rôle des paires magnétiques apparaît au-dessous de la température de Kondo (figure II.5).

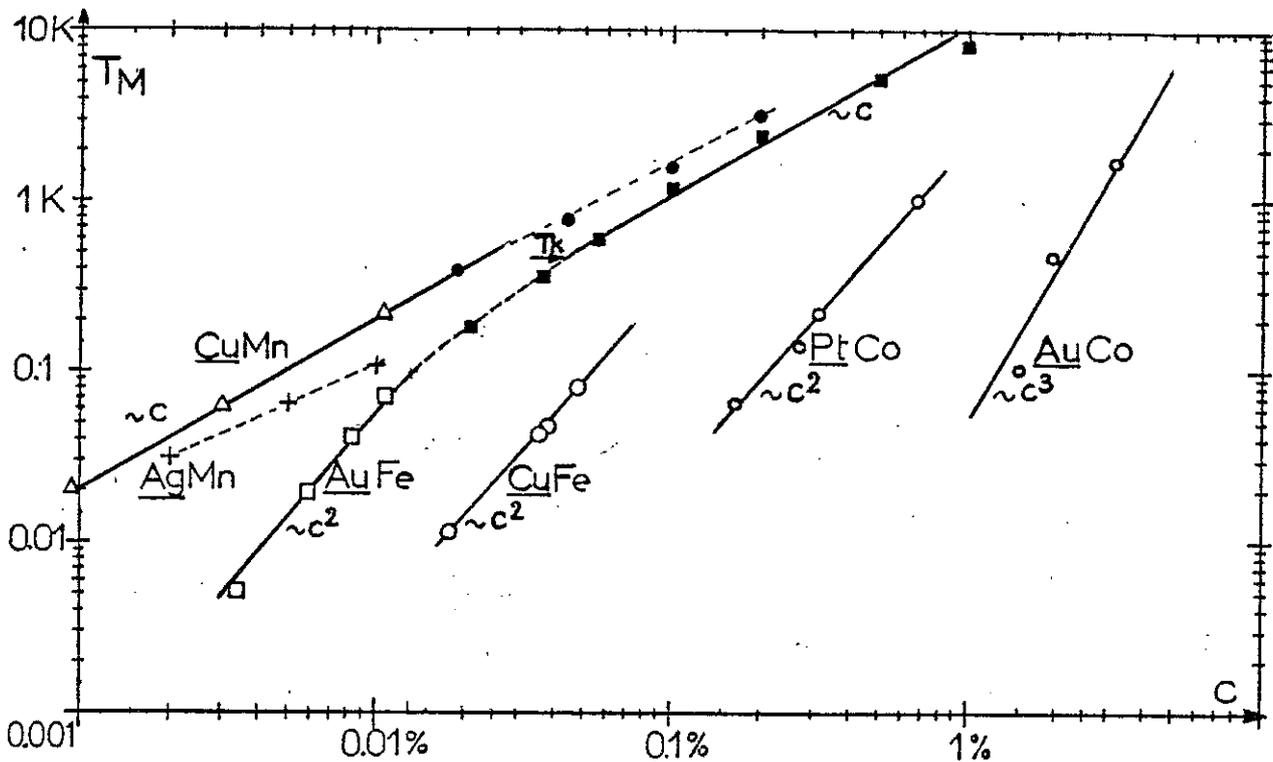


Figure II.5

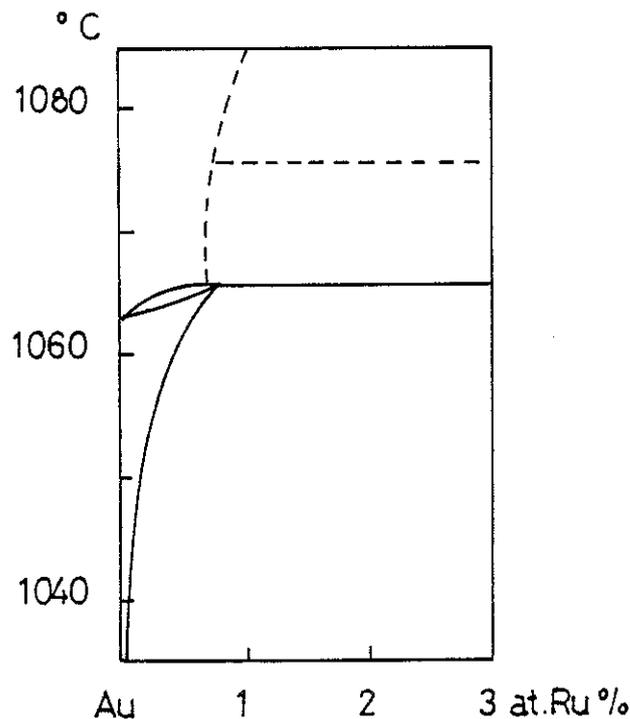
Par la suite, à concentration de fer constante, nous utiliserons ces critères secondaires comme indices de renforcement d'un moment localisé.

## II - CHOIX, PREPARATION, ANALYSE DES ECHANTILLONS, TECHNIQUES DE MESURE

### 1 - Les échantillons

L'étude exhaustive des alliages  $\text{AuFe}$  nous a permis de choisir la concentration en fer pour nos alliages  $\text{AuRuFe}$ . Cette concentration a été fixée à 100 ppm : Il fallait se placer nettement au-dessous de la concentration critique pour éviter les phénomènes irréversibles qui caractérisent les verres de spins tout en essayant d'obtenir un effet mesurable. Pour les premiers essais, nous avons donc envisagé les rapports de concentrations  $\text{Ru/Fe}$  1, 10 et 100.

Un lot de 6 échantillons a été préparé, comprenant 3 échantillons  $\text{AuRuFe}_{0,01}$  et les 3 matrices  $\text{AuRu}$  correspondantes, dont les concentrations en Ru étaient respectivement 1 %, 0,1 %, 0,01 %.



D'après le diagramme partiel établi par Rudnitsky et Novikova la solubilité du ruthénium est de l'ordre de 0,5 % à 1060°C pour ne laisser subsister que quelques traces dissoutes à l'ambiante. Des recuits entre 600°C et 1000°C n'ont pas amélioré sensiblement la solubilité. Une trempe rapide après fusion permet d'obtenir quelques pour cent solubles. La situation est analogue avec une matrice d'argent ou de cuivre.

Les alliages ont été préparés à partir d'or et de fer sous forme de fils et de ruthénium en poudre. Leur élaboration se fait au four HF sous une pression de  $10^{-5}$  Torr.

Les alliages AuRu ont subi 2 fusions consécutives.

Les alliages AuRuFe ont été préparés à partir de deux alliages mère AuRu et AuFe et ont subi 3 fusions consécutives.

Les mesures de résistivité effectuées sur ces différents alliages ont montré que la limite supérieure de la fraction de ruthénium

dissoute était de l'ordre de 100 ppm. L'examen métallographique des échantillons après polissage fin révélait que le ruthénium subsistait sous forme d'ilots répartis dans la matrice dont la taille était comparable à la dimension des grains de la poudre utilisée pour la préparation. Bien que les échantillons utilisés par Matthias pour ses études systématiques sur les alliages supraconducteurs aient fait l'objet de cinq ou six fusions, il nous a semblé illusoire d'espérer atteindre les concentrations que nous nous étions primitivement fixées. Nous avons donc entamé des mesures préliminaires avec les échantillons dont nous disposions.

Tableau II.1

Résistivité à 4,2 K et concentration de ruthénium dissous

Composition en %	$R_{4,2}/R_{300}$	$\rho_{4,2}$	Ru dissous
Au		10,2 nΩcm	
$\underline{\text{AuRu}}_{0,01}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	13,0	20 ppm
$\underline{\text{AuRu}}_{0,1}$	$10,10 \cdot 10^{-3}$	22,5	89 ppm
$\underline{\text{AuRu}}_1$	$8,26 \cdot 10^{-3}$	18,5	55 ppm
$\underline{\text{AuFe}}_{0,01}$		92	
$\underline{\text{AuRu}}_{0,01} \text{Fe}_{0,01}$	$4,20 \cdot 10^{-2}$	96	27 ppm
$\underline{\text{AuRu}}_{0,1} \text{Fe}_{0,01}$	$4,59 \cdot 10^{-2}$	102	67 ppm
$\underline{\text{AuRu}}_1 \text{Fe}_{0,01}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	106	93 ppm

La fraction de ruthénium dissous peut être évaluée à partir des résultats expérimentaux de Toyoda et Kume (1973) qui donnent

$$\frac{\Delta\rho}{c} = 12 \mu\Omega\text{cm/at\% pour Fe dans l'Or}$$

$$\frac{\Delta\rho}{c} = 1,5 \mu\Omega\text{cm/at\% pour Ru dans l'Or}$$

En ce qui concerne le fer, la valeur mesurée au laboratoire est  $8,2 \mu\Omega\text{cm/at\%}$ . Elle diffère sensiblement de la valeur donnée par ces auteurs. Pour le ruthénium, les concentrations données dans le tableau ne constituent qu'un ordre de grandeur. Il est clair que le mode d'élaboration ne permet de dissoudre guère plus de 100 ppm, ce qui est d'ailleurs la limite obtenue par Toyoda et Kume après fusion sous vide à  $1150^\circ\text{C}$  pendant deux heures, maintien à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, puis trempe à l'eau et laminage suivi d'un recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant deux heures.

## 2 - Techniques de mesures

La mesure de susceptibilité initiale a été faite avec l'appareil que Tholence a utilisé pour ses propres mesures sur AuFe. Les températures comprises entre 0,05 et 1,3 K sont obtenues par désaimantation adiabatique, celles comprises entre 1,3 et 70 K sont obtenues au moyen d'un enroulement chauffant dont la puissance est réglée.

Le champ magnétique compris entre 0 et 1600 Oe est produit par une bobine de cuivre refroidie à l'azote liquide. Le champ est mesuré avec une précision relative de  $10^{-3}$  et son homogénéité est meilleure que  $10^{-5}$ .

La résolution de l'appareil utilisé pour mesurer l'aimantation est de  $3,37 \cdot 10^{-5}$  uem.

Deux méthodes de mesure de la température sont utilisées conjointement : mesure d'induction mutuelle  $m$  avec le sel paramagnétique en contact avec l'échantillon et qui sert de thermostat, mesure d'une résistance  $R$  de carbone étalonnée placée dans un faux échantillon.

Lors de la désaimantation adiabatique, on constate que le maximum de R est atteint après le maximum de m, ce qui indique l'existence d'un gradient  $\vec{\nabla}T$  entre sel et faux échantillon. Aux plus basses températures, l'écart entre les températures peut atteindre  $5.10^{-3}$  K.

La mesure de la température du sel peut se faire de façon continue. La loi  $m = \alpha + \frac{\beta}{T^*}$  où  $T^*$  est la température dite magnétique est déterminée après chaque désaimantation. La correction de température  $T^* - T = \delta(T^*)$  est calculée d'après la loi donnée par Goodman et le facteur de champ démagnétisant est calculé d'après Osborn. La courbe  $T^*(T)$  a été rectifiée entre 0 et 1 K dans des intervalles où une loi linéaire  $T = a + bT^*$  n'entraînerait pas sur T une erreur supérieure à  $10^{-4}$  K par rapport à la valeur trouvée directement sur  $T^*(T)$ .

La mesure de R est plus longue. Elle se fait à l'équilibre thermique avant et après l'établissement d'une courbe M(H).

Pendant l'établissement de la courbe M(H) la température est donc suivie à la mutuelle et la concordance des indications est vérifiée au début et à la fin de chaque courbe. Cette concordance est satisfaite pour toutes nos mesures.

Pour mesurer la susceptibilité initiale, il faut s'assurer que l'on se trouve bien dans le domaine linéaire, ce qui implique 4 mesures au moins à condition que l'erreur moyenne soit inférieure à  $4,1.10^{-5}$  uem. En faible champ ( $H < 150$  Oe) la température est sensiblement constante pendant la durée de la détermination d'un point. Dans les mesures de M(H) sur AuRu où nous voulons déterminer à la fois l'effet dû à la fraction supraconductrice du ruthénium et la susceptibilité au-dessus du champ critique  $H_c$ , les mesures sont beaucoup plus nombreuses et se poursuivent jusqu'à des champs de l'ordre de 1600 Oe. Dans ces conditions, la température évolue sensiblement au cours de l'établissement de la courbe M(H). Signalons enfin que la capacité calorifique du sel est grande au-dessous de 0,2 K et qu'elle diminue ensuite assez régulièrement. On obtiendra

donc de nombreux points de mesure à basse température et relativement peu au-dessus de 0,6 K.

### III - L'ALLIAGE AuRu

Nous avons mesuré la susceptibilité initiale des trois échantillons entre 0,05 et 60 K pour vérifier qu'elle était bien indépendante de la température et déterminer la contribution de la matrice des alliages AuRuFe.

De plus, sur l'alliage dont la mesure de résistivité indiquait la plus forte concentration de Ru dissous, nous avons voulu examiner comment se portait le Ru divisé dans la matrice dans le domaine supraconducteur.

#### 1 - Propriétés supraconductrices des grains de ruthénium

Une courbe typique d'aimantation isotherme de l'alliage AuRu<sub>0,1</sub> est caractérisée par une partie irréversible au-dessous du champ critique  $H_c$ , que l'on trouve représentée figure II.6 et par une partie réversible au-dessus de  $H_c$ . Cette partie réversible est linéaire au-dessus de  $10 H_c$  et pratiquement indépendante de la température (elle varie d'un facteur 1,24 entre 0,5 K et 60 K). Entre  $H_c$  et  $10 H_c$ , on observe un régime intermédiaire (figure II.6).

Le pic de susceptibilité et la région intermédiaire s'amenuisent à mesure que la température augmente pour disparaître à  $T_c = 0,425$  K. Au-dessus de cette température, la susceptibilité est linéaire jusqu'à l'origine.

La courbe  $M(H)$  de la figure a été tracée en champ croissant de 0 à 2000 Oe. Pendant ce parcours, la température est passée de 40 mK à 48 mK. En champ décroissant on a atteint la partie irréversible de la courbe pour  $H_c = 49$  Oe, la température étant alors 50 mK et lorsque le

champ appliqué a été annulé la température était 52 mK. La température a évolué de 12 mK pendant le cycle complet et on ne peut pas dire que la mesure de M(H) soit véritablement isotherme, mais on a cependant une idée à peu près correcte du phénomène.

Pour toutes les mesures effectuées sur cet échantillon, le champ critique déterminé par la partie irréversible s'exprime suivant la loi  $H_c = H_o \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$  avec  $H_o = 50$  Oe,  $T_c = 0,425$  K. Ces valeurs correspondent à celles trouvées sur le métal massif, soit  $H_o = 66$  Oe,  $T_c = 0,49$  K, la différence entre ces diverses valeurs ne nous paraissant pas significative.

Sur les courbes M(H) où la partie irréversible a été déterminée avec un nombre de points suffisants, on a pu évaluer par planimétrie l'énergie correspondant à l'expulsion du flux piégé.

En partant de la concentration nominale 1007 ppm et en supposant que 89 ppm de Ru sont solubles, il reste  $6,53 \cdot 10^{-5}$  moles de ruthénium répartis sous forme macroscopique dans l'alliage et, en fonction de la température, on mesure à 0,1 près les énergies suivantes par mole de ruthénium :

Tableau II.2

Température moyenne (K)	$0,046 \pm 0,06$	$0,085 \pm 0,012$	$0,169 \pm 0,09$	$0,240 \pm 0,015$	$0,325 \pm 0,019$
Energie erg.mole <sup>-1</sup>	$5,8 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$0,7 \cdot 10^2$

L'énergie emmagasinée sous forme irréversible est  $E = \alpha \int_{T_c}^T M dH$   
 $\alpha$  étant un coefficient qui, selon la taille des grains, vaudrait 2.3 pour des particules sphériques petites devant la profondeur de pénétration et 1/3 à 1/2 pour des sphérules de la taille observée.

$$\text{Avec } M = \frac{V}{4\pi} H \text{ et } H = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \text{ on obtient } E = \alpha \cdot \frac{V H_0^2}{4\pi T_c^2} \left[ \frac{T_c^2}{2} - T^2 \left(1 - \frac{T^2}{2T_c^2}\right) \right]$$

qui correspond aux valeurs mesurées en prenant comme volume molaire  $V = 12,2 \text{ cm}^3$ , avec  $\alpha = \frac{1}{2}$ .

Ceci confirmerait d'une part que les grains de ruthénium ont une taille qui leur confère les propriétés du métal massif et d'autre part que la concentration dissoute serait 90 ppm.

La solubilité du fer dans le ruthénium étant de l'ordre de 5 % on peut se demander si le fer ne va pas se dissoudre plus facilement dans les grains de ruthénium que dans l'or. Si tel était le cas, le fer localement concentré serait magnétique, ce qui aurait pour conséquence d'abaisser la température critique du ruthénium. Trouver pour les grains même champ et même température critiques que pour le métal massif semble indiquer que le ruthénium ne contient pas de fer et que celui-ci est bien en solution dans l'or.

## 2 - Susceptibilité initiale entre 0,05 et 60 K

Ces mesures sont rassemblées sur la figure II.7. Les concentrations de ruthénium indiquées sont nominales. Si l'on s'en tient aux concentrations déduites des mesures de résistivité, il n'y a aucune corrélation entre concentration nominale et concentration dissoute, bien que les échantillons aient été élaborés de la même façon.

Nous n'avons pas examiné en détail le comportement des échantillons de concentrations  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  au-dessous de  $H_c$  car les résultats du paragraphe précédent sont bien minces au regard des efforts consentis pour les obtenir. Pour  $T \sim T_c$ , c'est-à-dire globalement au-dessous de 1 K, la susceptibilité indiquée est déduite de la partie linéaire de  $M(H)$  pour  $H > H_c$ .

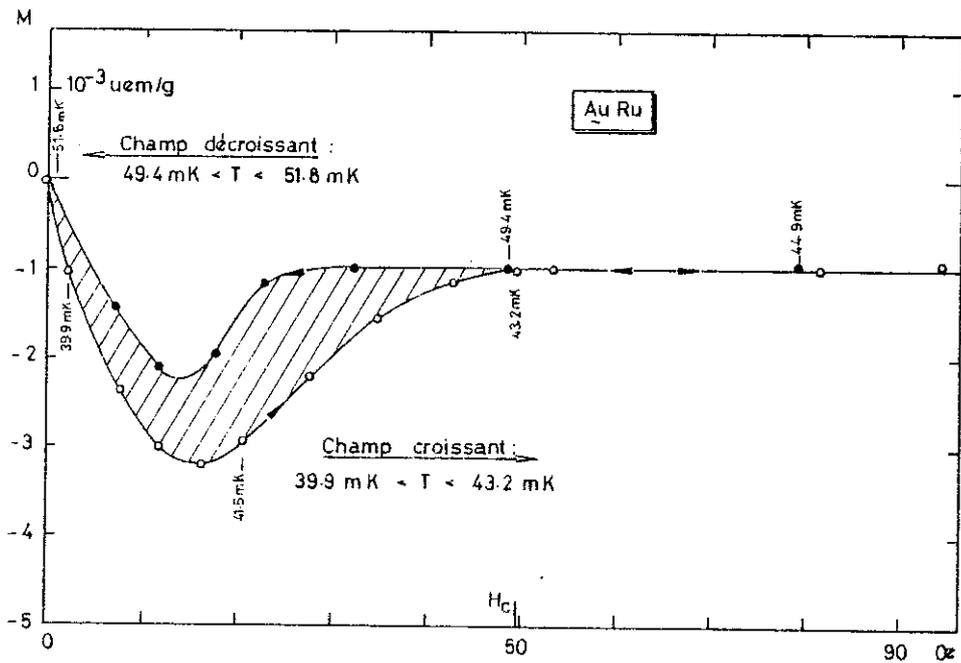


Figure II.6 : Aimantation "isotherme" d'un alliage AuRu. On a indiqué les températures mesurées pendant la description du cycle, dans la région des faibles champs.

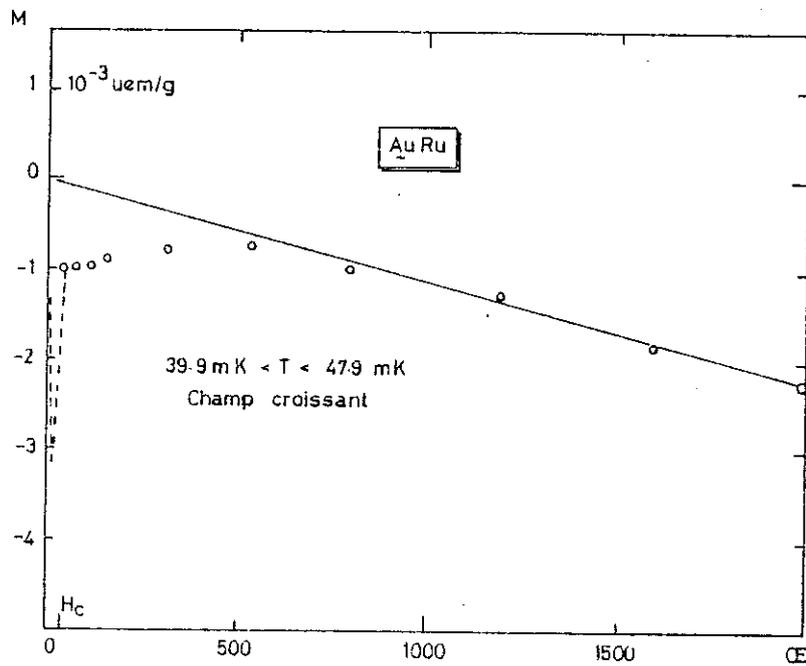


Figure II.7 : Aimantation "isotherme" d'un alliage AuRu jusqu'à 2000 Oe. La partie représentée en traits tiretés correspond à la figure II.6.

Pour les trois échantillons dont les concentrations réelles sont inférieures à 100 ppm, on trouve sensiblement le même comportement, c'est-à-dire qu'entre 10 et 60 K la susceptibilité est pratiquement indépendante de la température ; elle vaut en moyenne  $-1,65.10^{-7}$  uem/g et elle est voisine de celle de l'or  $-1,42.10^{-7}$  uem/g. On utilisera cette remarque à propos de la détermination de la susceptibilité haute température de la matrice des alliages AuRuFe.

Tableau II.3

Concentration nominale	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	0
Concentration Ru dissous	$55.10^{-6}$	$89.10^{-6}$	$20.10^{-6}$	
$\chi_i$ uem/g	$-1,54.10^{-7}$	$-1,66.10^{-7}$	$-1,76.10^{-7}$	$-1,42.10^{-7}$

D'un point de vue simplement qualitatif, ce résultat est acceptable. Avec un moment nucléaire de  $0,69 \mu_N$ , l'aimantation nucléaire du ruthénium donne une correction diamagnétique de  $2,5.10^{-10}$  uem/g négligeable. Bien que l'ordre de grandeur des susceptibilités mesurées pour l'or et le ruthénium soit respectivement  $-28.10^{-6}$  uem/mole et  $43,2.10^{-6}$  uem/mole il ne faut pas s'attendre à une correction paramagnétique due au ruthénium. La susceptibilité magnétique  $\delta\chi$  est en effet paramagnétique dans la première moitié de la série et diamagnétique dans la seconde moitié. Elle est la somme d'un paramagnétisme de Pauli  $\delta\chi_p$  et d'un diamagnétisme de Landau  $\delta\chi_D$ .

$\delta\chi_p$  est proportionnelle à  $\rho(E_F)$  et présente un maximum au milieu de la série tandis que  $\delta\chi_D$ , proportionnelle au nombre d'électrons  $d$ , décroît linéairement. On obtient donc une contribution diamagnétique pour des atomes  $d^7$  et on remarquera que la susceptibilité diamagnétique haute température des alliages AuRuFe sera légèrement plus élevée<sup>(10)</sup>.

Ce qu'on retiendra pour la suite de notre étude est que la susceptibilité diamagnétique de la matrice est indépendante de la température et que nos mesures sur AuRu ne peuvent pas être extrapolées aux échantillons AuRuFe.

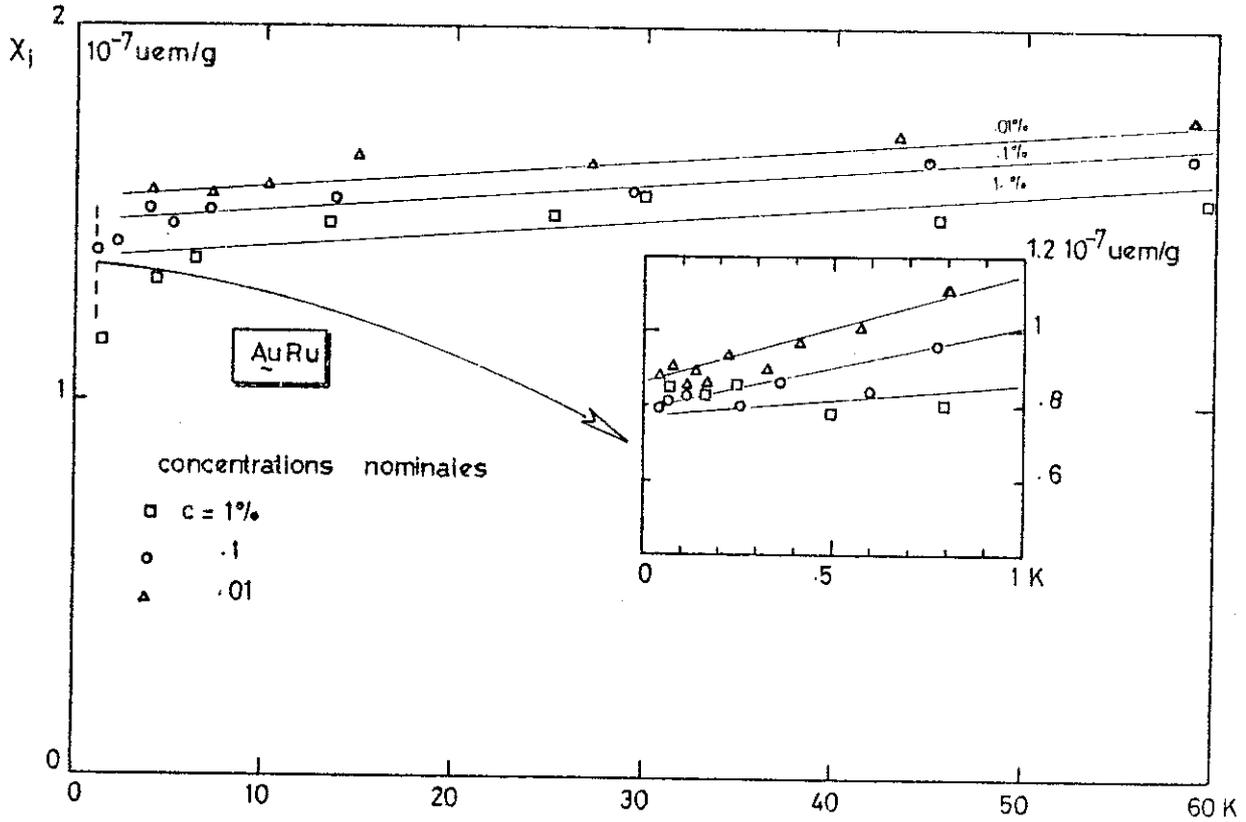


Figure II.8 : Susceptibilité des alliages AuRu en fonction de la température. Les concentrations de Ru dissous sont notablement inférieures aux concentrations nominales et inférieures à 100 ppm.

IV - LE SYSTEME AuRuFe

1 - Susceptibilité initiale entre 0,05 K et 70 K

Les échantillons AuRuFe étant disponibles, nous avons mesuré leur susceptibilité initiale dans les mêmes conditions que les échantillons précédents. Nous savions qu'il serait vain d'en espérer des résultats quantitatifs et que, dans le meilleur des cas, on pourrait seulement déceler l'effet produit par le ruthénium sur le fer : celui-ci facilite-t-il ou non l'apparition d'un moment localisé; a-t-on un renforcement du moment magnétique, un plus grand nombre de paires presque magnétiques ou magnétiques ?

La variation de la susceptibilité initiale  $\chi_i$  a la même allure générale que celle d'un alliage AuFe contenant la même concentration de fer, à la différence près que la limite haute température pour ce dernier est la susceptibilité diamagnétique de l'or  $-1,42.10^{-7}$  uem/g tandis que les alliages AuRuFe ont une susceptibilité diamagnétique un peu plus élevée confirmant ainsi la remarque générale de Friedel rapportée plus haut. On obtient les valeurs suivantes, les températures indiquées étant celles auxquelles ont été déterminées les susceptibilités des alliages AuRuFe.

Tableau II.4

Composition nominale Ru %	1 %	0,1 %	0,01 %
<u>AuRu</u>	$-1,54.10^{-7}$	$-1,66.10^{-7}$	$-1,76.10^{-7}$
$\chi_i$ (uem/g) <u>AuRuFe</u>	$-1,97.10^{-7}$	$-1,91.10^{-7}$	$-1,88.10^{-7}$
T (K)	77	40	57

Mais il s'agit là de compositions nominales en ruthénium et nous n'avons aucun moyen non destructif d'évaluer la fraction dissoute autre que la mesure de résistivité.

On remarque une certaine incohérence dans les valeurs obtenues et il serait plus satisfaisant de voir les susceptibilités évoluer dans le même sens en fonction de la concentration. On retrouve cependant pour les trois échantillons AuRuFe des valeurs voisines de la susceptibilité indiquant que la fraction de Ru dissoute est sensiblement la même dans tous les échantillons, de l'ordre de 100 ppm.

Il était cependant indispensable d'effectuer une mesure directe donnant la contribution de la matrice pour chaque échantillon et ce sont les valeurs du tableau II.4 que nous avons retenues.

On donne dans la figure II.9 les valeurs de  $\frac{c}{\chi - \chi_0}$  mesurées jusqu'à 40 K pour les trois échantillons.  $c$  est la concentration en fer et  $\chi_0$  la contribution de la matrice. Bien que les points soient assez dispersés au-dessus de 10 K, on peut estimer que la susceptibilité des trois échantillons suit la même loi  $\frac{c}{\chi - \chi_0} = \frac{T + \theta}{C}$  entre 4,2 K et 40 K avec  $\theta = 1$  K et

$$C = \frac{N}{M} \frac{\mu_B^2}{3k_B} \langle \mu_{\text{eff}}^2 \rangle = 6,73 \cdot 10^{-3}$$

ce qui donne  $\mu_{\text{eff}} = 3,26$ . Ainsi, à haute température, le moment du fer a sensiblement même valeur dans Au et AuRu.

Par contre, dans la gamme de température 0,5 K à 11 K la matrice AuRu se différencie légèrement de la matrice Au. L'échantillon AuFe qui servira d'élément de comparaison contient 108 ppm de Fer et ne figure pas dans les mesures publiées par Tholence. Il répond évidemment aux caractéristiques générales de ces alliages.

En prenant pour contribution de la matrice AuRu la susceptibilité haute température mesurée sur chaque échantillon, on constate que les trois obéissent à la même loi de Curie-Weiss entre 0,5 et 11 K, c'est-à-dire que la fraction de Ru dissoute est sensiblement la même pour tous. L'approximation linéaire de  $(1/\chi_1 - \chi_{\text{dia}}) = A_0 + A_1 T$  faite sur 21 points avec un coefficient de détermination 0,973 et un coefficient de corréla-

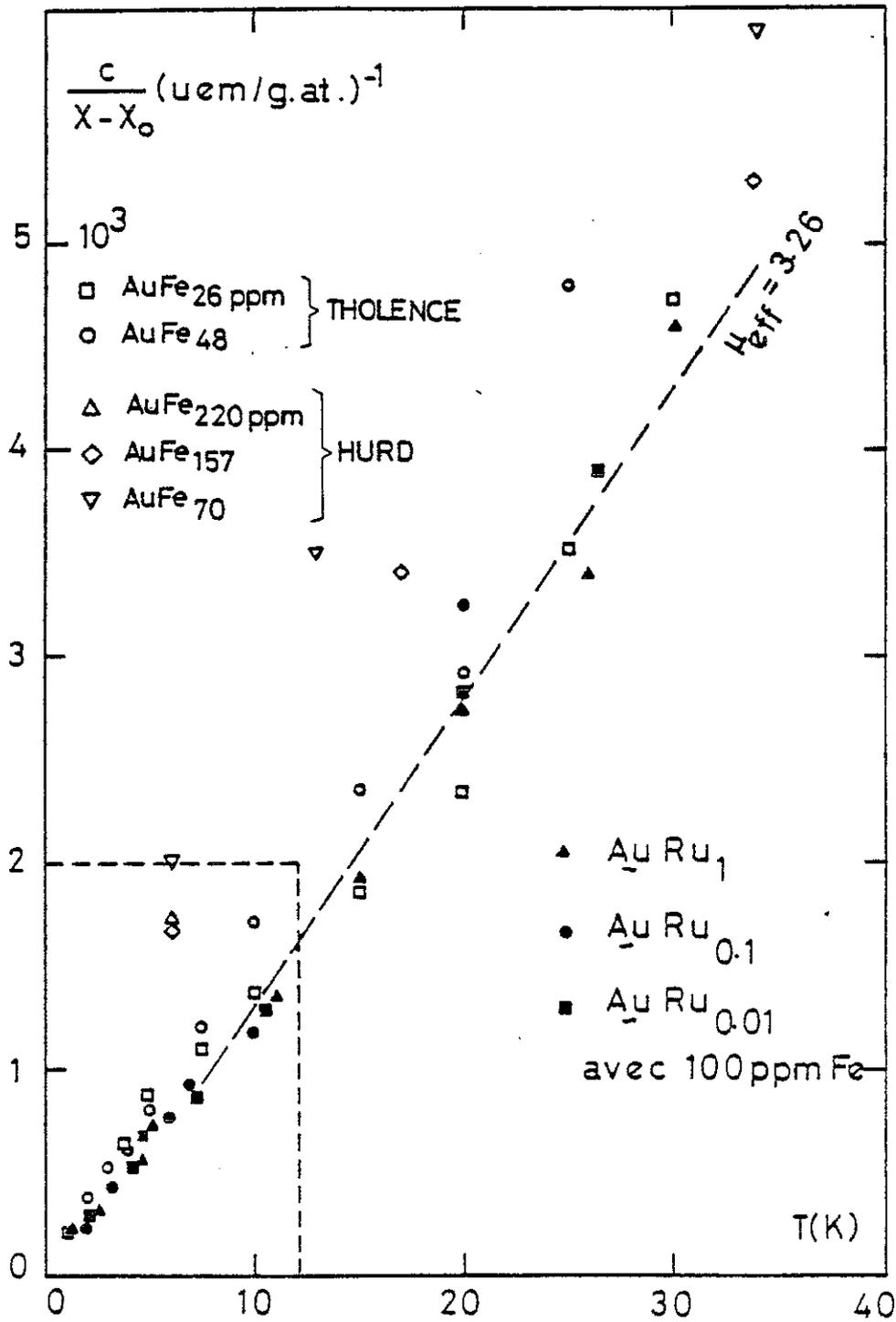


Figure II.9 : Susceptibilité haute température des alliages AuRuFe. On a indiqué à titre de comparaison les résultats obtenus pour les alliages AuFe dont la susceptibilité avait été mesurée dans le même domaine de température. La partie encadrée correspond à la figure II.10  
 On a reporté également les mesures de Hurd.

tion de 0,982 conduit aux valeurs  $C = 8,396 \cdot 10^{-7}$  uem/g pour la constante de Curie, ce qui correspond à  $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_B$  et  $\theta = 0,529$  K. Ces valeurs sont à comparer à  $\mu_{\text{eff}} = 3,2 \pm 0,1 \mu_B$  et  $\theta = 0,6 \pm 0,1$  K trouvés par Tholence sur l'échantillon AuFe contenant 113 ppm Fe.

Les valeurs expérimentales sont reportées sur la figure II.10.

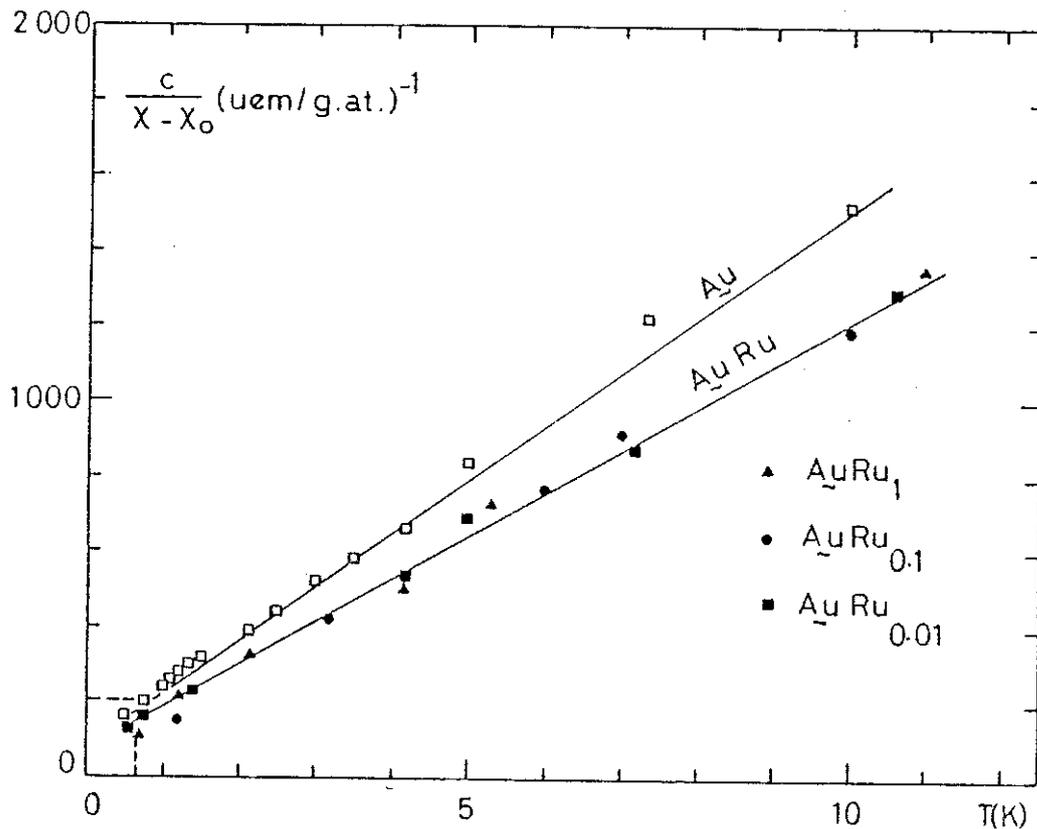


Figure II.10 : Susceptibilités comparées du fer dans une matrice Au et dans des matrices AuRu contenant sensiblement la même fraction de ruthénium dissous. La concentration de fer est la même pour tous les échantillons, soit 100 ppm. La partie encadrée correspond aux figures II.11 et II.13.

On peut remarquer que, dans ce domaine de température, la variation de  $\mu_{\text{eff}}$  due à 100 ppm Fe est de 0,5 % d'après la figure II.4 et que l'adjonction d'environ 100 ppm Ru entraîne une variation relative supplémentaire de 6 % sur  $\mu_{\text{eff}}$ .

Mais la comparaison la plus instructive se fera dans le domaine  $T_M < T < T_K$  où apparaissent les paires magnétiques.

Pour l'échantillon AuFe, contenant 108 ppm Fe, la meilleure approximation des résultats expérimentaux est :

$$\chi = \frac{4,966}{T+0,46} \cdot 10^{-7} + \frac{0,717}{T} \cdot 10^{-7} \text{ uem/g}$$

qui est voisine des valeurs déduites des développements de  $C_1$  et  $C_2$  en fonction de la concentration, soient  $C_1 = 4,54 \cdot 10^{-7}$  et  $C_2 = 0,74 \cdot 10^{-7}$ . Ces résultats sont reportés sur la figure II.11.

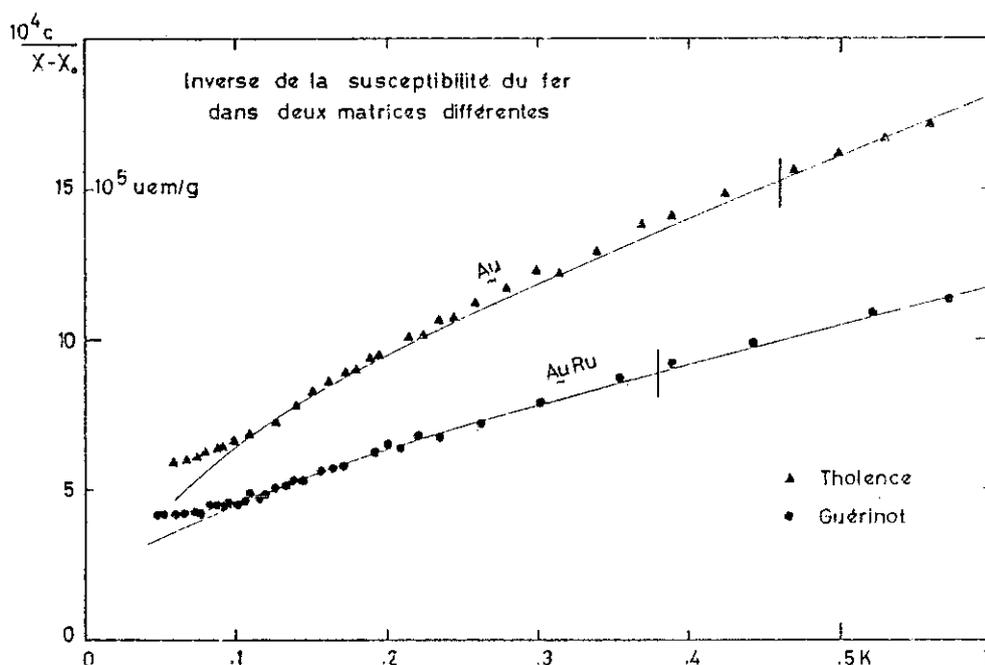


Figure II.11 : Effet de l'adjonction de Ru dans le domaine  $T_M < T < T_K$ . Les seules valeurs portées ici sont celles relatives à l'échantillon de composition nominale  $\text{AuRu}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}$ . Pour les autres mesures, voir la figure II.13.

Pour ces deux échantillons, on a respectivement :

$$\frac{\partial C_1}{\partial \theta} = 1,358 \quad \frac{\partial C_2}{\partial \theta} = -0,915 \text{ pour une matrice } \underline{\text{Au}}$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial \theta} = 2,121 \quad \frac{\partial C_2}{\partial \theta} = -1,377 \text{ pour une matrice } \underline{\text{AuRu}}$$

Mais, dans l'expression de  $\chi$  donnée pour AuFe, la valeur  $\theta = 0,46$  K est la valeur caractéristique de l'impureté isolée dans une matrice d'or, température qui a été déterminée par une série de mesures préalables sur le système AuFe.

Or, il n'est pas évident -et nous cherchons précisément à prouver le contraire- que cette valeur de  $\theta$  convienne pour une matrice AuRu, même si cette dernière ne contient que des traces de ruthénium. Cette température  $\theta$  doit être un paramètre ajustable dans notre cas.

On peut même dire que les paramètres s'ajustent trop bien et sans entrer dans le détail du calcul effectué à la machine, on trouve pour toute température  $\theta$  comprise entre 0,25 et 0,5 K une approximation de qualité au moins égale à celle utilisée pour AuFe. Nous donnons dans la figure II.12 quelques-uns des résultats obtenus.

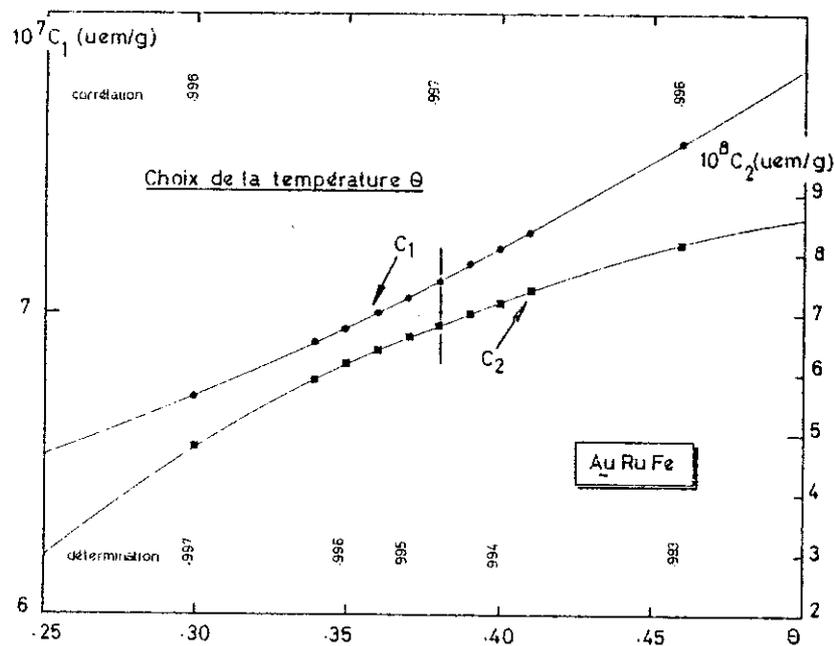


Figure II.12 : On peut trouver pour  $0,25 < \theta < 0,50$  des ajustements de résultats expérimentaux de qualité comparable, caractérisée par les coefficients de détermination et de corrélation indiqués sur la figure. Il faut donc une hypothèse complémentaire pour choisir  $\theta$ .

Pour lever cette indétermination, nous avons utilisé un argument développé par Tholence pour expliquer l'inégalité  $C = C_1 + C_2$  observée entre la loi  $\chi = (C/T+0,46)$  suivie dans l'intervalle (0,5-5 K) et la loi suivie dans l'intervalle  $(T_M, T_K)$ . C caractérise le comportement magnétique des impuretés à haute température.

Selon les hypothèses du modèle de Tholence et Tournier,  $C_1$  traduit le comportement de l'impureté non magnétique et  $C_2$  celui de l'impureté presque magnétique ou magnétique. On peut envisager deux cas extrêmes pour expliquer la contribution magnétique<sup>(6)</sup>.

a) Une fraction des impuretés est formée de paires dont le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique est également probable. Si n impuretés appartiennent à ces paires  $C_2$  traduit la contribution ferromagnétique, soit

$$C_2 = \frac{n}{4} \frac{g^2 \mu_B^2}{3k_B} 2S'(2S'+1)$$

alors que ces mêmes impuretés isolées auraient une constante de Curie égale à

$$n \frac{g^2 \mu_B^2}{3k_B} S'(S'+1) \text{ soit } \frac{2(S'+1)}{2S'+1} C_2,$$

ce qui conduit à la relation  $C = C_1 + \frac{2(S'+1)}{2S'+1} C_2$  (1)

b) On considère les impuretés qui portent un moment magnétique  $\mu = g\mu_B$  dont l'orientation est aléatoire et on suppose que le système minimise spontanément son énergie libre de telle sorte qu'il se forme de grands amas contenant chacun  $n_i$  particules. On se place dans un modèle d'Ising et  $n_i = n_i^+ + n_i^-$  en appelant  $n^+$  le nombre de particules dont le moment est dirigé selon l'axe de quantification et  $n^-$  pour celles d'orientation contraire. Le moment moyen d'un amas est  $\langle M_i \rangle = \mu_{\text{eff}}(n_i^+ - n_i^-)$  et si on admet une répartition gaussienne pour l'ensemble de ces amas, la valeur du carré moyen de l'aimantation est  $M^2 = n^2 \mu$ . En assimilant  $\mu_{\text{eff}} = 2S'\mu_B$  à  $\mu$ , la constante de Curie de l'ensemble de ces amas est alors :

$$\frac{n(gS'\mu_B)^2}{3k_B} \text{ soit } \frac{S'+1}{S'} C_2$$

et on obtient 
$$C = C_1 + \frac{S'+1}{S'} C_2 \quad (2)$$

En se donnant  $S' = 1,13$ , la comparaison des expressions (1) et (2) aux résultats expérimentaux est en faveur de cette dernière.

Dans ces conditions, la valeur de  $\theta$  qui rend  $C = 8,396 \cdot 10^{-7}$  compatible avec la relation est  $\theta = 0,38$  K et la meilleure approximation choisie pour exprimer la susceptibilité initiale de l'échantillon AuRuFe est :

$$\chi_1 = \left( \frac{7,12}{T+0,38} + \frac{0,68}{T} \right) 10^{-7} \text{ uem/g}$$

On voit sur la figure II.11 que l'accord avec les résultats expérimentaux est tout à fait convenable. On remarque que les relations 1 et 2 sont satisfaites identiquement quels que soient  $N$  le nombre d'impuretés,  $n$  le nombre d'impuretés magnétiques,  $g$  facteur de Landé et  $S'$  nombre de spin effectif. On peut donc déduire le nombre d'impuretés magnétiques en exprimant  $C_2$  en uem/g

$$C_2 = n \frac{N_0}{M} \frac{(gS'\mu_B)^2}{3k} = 0,68 \cdot 10^{-7}$$

( $N_0$  nombre d'Avogadro,  $M$  masse molaire de l'alliage). On obtient  $n = 9 \cdot 10^{-6}$ , ce qui veut dire que 9 % environ des impuretés appartiennent à des paires magnétiques, alors qu'on en compte 13 % dans l'alliage AuFe contenant 113 ppm Fe.

Bien que cette évaluation repose sur une base fragile, on se serait attendu à trouver une proportion plus grande de paires magnétiques.

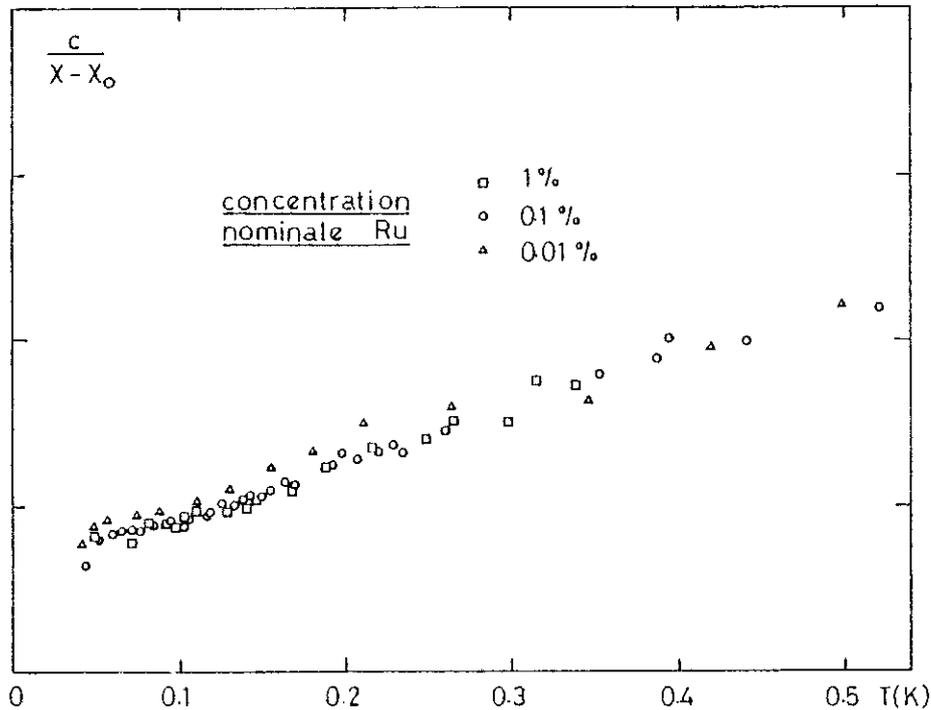


Figure II.13 : Effet de l'adjonction de Ru dans le domaine  $T_M < T < T_K$ . Ensemble des points expérimentaux obtenus avec 3 échantillons AuRuFe contenant 100 ppm Fe. Seuls avaient été portés sur la figure II.11 les résultats indiqués ici par un cercle. Les résultats de la figure II.11 sont donc confirmés par deux autres mesures indépendantes.

2 - Bilan des résultats obtenus

Nos mesures apportent quelques informations dans le domaine de l'impureté isolée. Bien qu'il nous soit impossible de préciser la teneur en ruthénium dissous dans l'or, l'analogie des résultats obtenus pour des concentrations de ruthénium variant dans un rapport 100 nous indique que la concentration en Ru est au plus égale à  $10^{-4}$ , c'est-à-dire comparable à la concentration de fer. Il est surprenant qu'une modification aussi faible de la matrice puisse avoir une influence sur le comportement du fer. : une augmentation de 50 % de la susceptibilité à très basse température.

Comment se traduit cette influence ? D'une part par un renforcement du moment localisé qui varie de 3,2 à 3,4 à basse température, d'autre part par un abaissement de la température de Kondo qui passe de

0,46 à 0,38 K. Ce sont là des indices sérieux de l'effet que nous voulons mettre en évidence, mais l'amplitude de l'effet obtenu est trop faible pour que le nombre de paires de fer magnétiques croisse de façon significative aux plus basses températures.

Il nous est apparu cependant, en tenant compte des mesures de résistivité des alliages AuRu et AuRuFe, que le ruthénium n'avait aucune chance de devenir magnétique et qu'ainsi l'accroissement de susceptibilité dans le domaine basse température ne pouvait être dû qu'au renforcement du magnétisme du fer.

Il est clair que la fraction de Ru dissous, de l'ordre de celle de Fe, ne suffit pas pour modifier assez profondément la densité des états au niveau de Fermi et que ce sont bien des concentrations de l'ordre du pourcent qu'il conviendrait de dissoudre pour obtenir une fraction magnétique appréciable.

Cette nécessité se fait d'autant plus sentir qu'il est indispensable, pour sortir du qualitatif, d'obtenir des valeurs indiscutables de la susceptibilité haute température de l'échantillon puisqu'il n'est pas possible d'utiliser directement la susceptibilité de la matrice AuRu. C'est le problème auquel on se heurte avec les alliages ternaires.

Il était vain d'espérer que des traitements thermiques puissent améliorer la solubilité du ruthénium dans l'or de façon sensible. Un autre mode d'élaboration des alliages semblait plus intéressant : la pulvérisation cathodique qui permet d'obtenir des alliages amorphes bien désordonnés. Ce mode de production n'existait pas à l'époque au laboratoire et nous avons alors jugé préférable de poursuivre nos investigations sur un autre type d'alliage ne soulevant pas ces difficultés métallurgiques, quitte à revenir ensuite sur le premier si les résultats obtenus étaient confirmés. Notre choix s'est alors porté sur le système AuTiFe qui avait été étudié à d'autres fins au laboratoire.

## V - LE SYSTEME AuTiFe

### 1 - Rappel de résultats antérieurs - Généralisation

Ce système avait été l'objet d'études antérieures au laboratoire en vue d'expliquer les divergences observées dans le comportement des chaleurs spécifiques et des susceptibilités des AuFe.

Le titane, que nous ajoutons pour modifier la densité d'états, avait été utilisé à d'autres fins, savoir modifier le libre parcours moyen des électrons dans l'alliage AuFe. Il importera donc de séparer soigneusement les deux effets et en particulier de choisir nos alliages de telle manière que l'effet du libre parcours moyen ne soit pas prépondérant.

D'après une idée initiale due à de Gennes <sup>(11)</sup> on peut supposer que les électrons de conduction agissent comme intermédiaires dans les interactions entre impuretés et par suite l'énergie du système doit être sensible à l'atténuation causée par une limitation du libre parcours moyen  $\Lambda$  des électrons. D'où l'idée d'augmenter la résistivité de l'alliage en introduisant des impuretés non magnétiques. L'examen de la figure I.2 montre que le titane n'est pas magnétique et qu'il introduit dans l'or une résistance additionnelle de  $1200 c \mu\Omega.cm$ . Le fait que le titane ne porte pas de moment magnétique, expliqué par les travaux de Blandin et Friedel, avait été mis en évidence par les mesures de Vogt et Gestenberg <sup>(12)</sup> qui trouvaient, au-dessus de 90 K, un paramagnétisme indépendant de la température et non un paramagnétisme de Curie-Weiss pour les alliages AuTi.

L'effet du titane sur la susceptibilité initiale de différents alliages AuFe a été mis en évidence sur la figure V.1. La concentration de titane  $c = 0,03$  a été choisie de façon que le libre parcours moyen  $\Lambda$  soit de l'ordre de grandeur du rayon de corrélation entre deux spins  $R_c = 0,514 c^{-1/3} d_0$  défini par Klein et Brout, où  $c$  est la concentration de l'impureté et  $d_0$  le paramètre de maille de la matrice <sup>(2)</sup>.

Le libre parcours moyen  $\Lambda$  est calculé dans le modèle d'électrons libres et a pour valeur dans un métal monovalent :

$$\Lambda = \left(\frac{3\pi^2}{16}\right)^{1/3} \frac{\hbar d^2}{e^2 \rho}$$

$e$  est la charge de l'électron

$\rho$  est la résistivité de l'alliage.

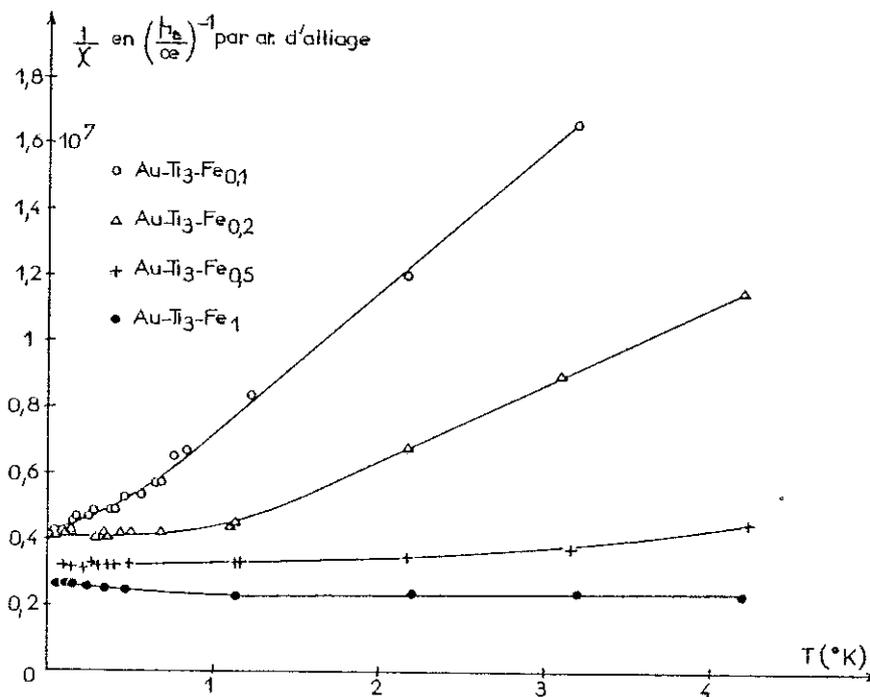


Figure V.1 : Inverse de la susceptibilité initiale d'alliages  $\text{AuTi}_{0.3}$  pour différentes concentrations de fer.

Ces alliages ont une susceptibilité qui tend vers une valeur constante  $\chi_c$  au-dessous d'une température limite  $\theta$ . Au-dessus de cette température, ils suivent une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T+\theta}$  avec  $C = \frac{C\mu_B}{3k}(\mu_{\text{eff}})^2$ , la susceptibilité étant exprimée en  $\mu_B/0e$  par atome d'alliage. Au nombre effectif de magnétons de Bohr correspond le "spin effectif"  $S'$

AuTi <sub>3</sub> Fe <sub>x</sub>	$\chi_c \mu_B/0e.at$ alliage	$\theta$	$S'$
x=0,1 %	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,62 K	1,16
x=0,2 %	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,79 K	1,13
x=0,5 %	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3$ K	(1) non déterminé
x=1 %	$3,7 \cdot 10^{-7}$	> 4 K	(1)

Les indications qui se dégagent de ces mesures effectuées au-dessous de 4,2 K est que la susceptibilité à l'état ordonné  $\chi_c$  et la température  $\theta$  croissent avec la concentration du fer, mais que les atomes de fer ne sont pas devenus plus magnétiques.

Une autre série d'échantillons contenant la même concentration de fer 0,1 % et des concentrations croissantes de titane a été étudiée dans le même domaine de température, étude illustrée par la figure V.2.

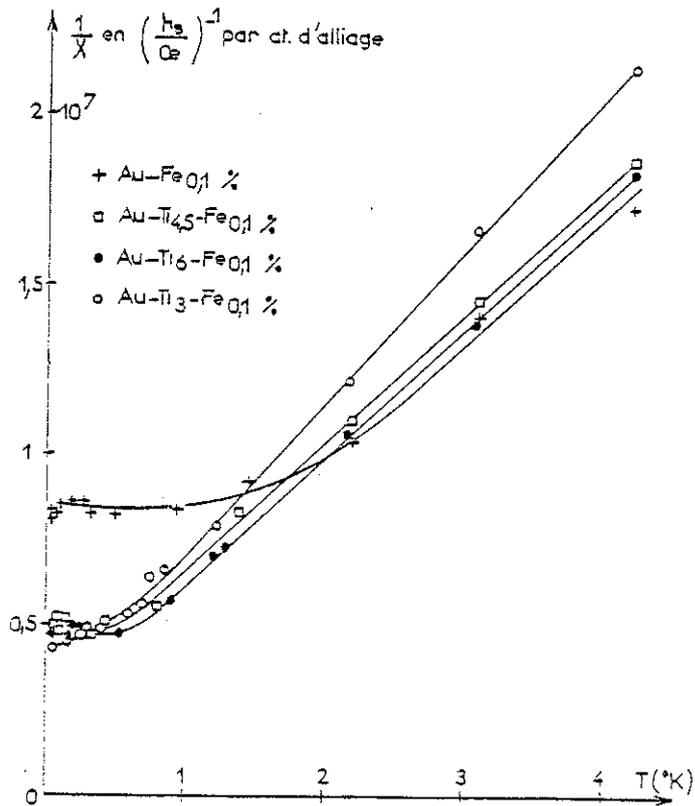


Figure V.2 : Inverse de la susceptibilité initiale d'alliages  $AuTi_cFe_{0,01}$  pour une même concentration de fer et différentes concentrations  $c$  de titane, y compris  $c=0$  pour  $AuFe$ . Il conviendrait d'utiliser ici comme unité le magnéton de Bohr par atome de fer mais la modification qui en résulterait serait faible à l'échelle de la figure.

Tous ces alliages manifestent une tendance à l'ordre au-dessous de 1 K et la susceptibilité du fer à l'état d'ordre est multipliée par un facteur 2 par adjonction de titane avec une valeur limite  $\approx \frac{1}{T_K}$ .

Par ailleurs, dans le domaine de température compris entre 1 K et 4,2 K, les alliages suivent sensiblement la même loi de Curie-Weiss et le spin effectif du fer n'est pas modifié.

Que se passe-t-il quand on diminue la concentration en fer ? Deux échantillons ont été étudiés, contenant chacun 100 ppm Fe, l'un 2 %, l'autre 4 % de titane. L'effet observé est assez surprenant de prime abord : il est illustré par la figure V.3.

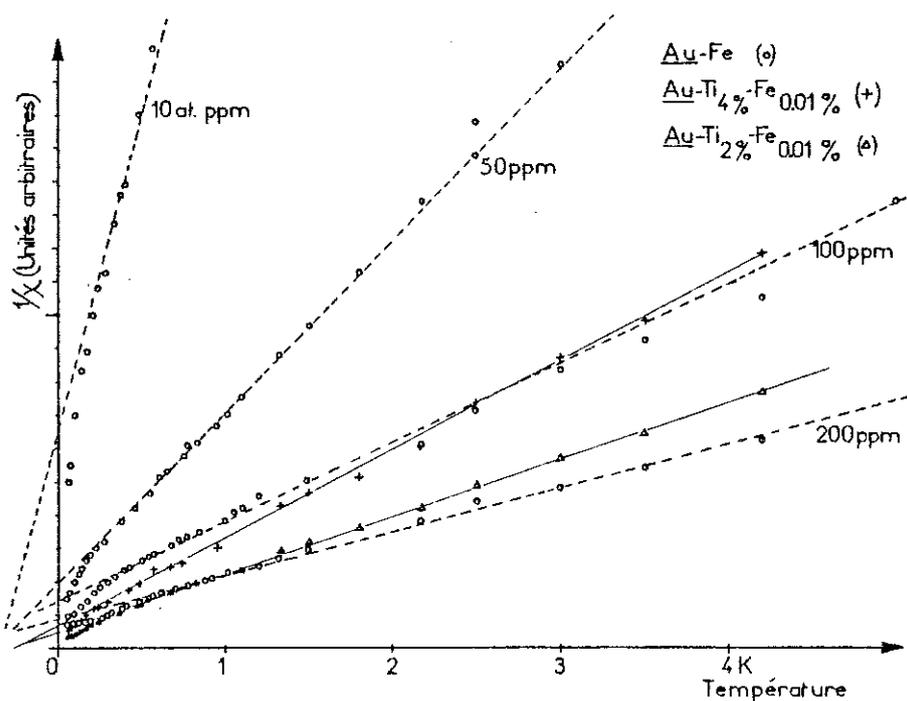


Figure V.3: Effet de l'adjonction de 2 % et 4 % de titane à un alliage AuFe contenant 100 ppm de fer. Comparaison avec une série d'alliages AuFe très dilués. La susceptibilité de l'alliage à 4 % n'a pratiquement pas été modifiée. Par contre l'alliage à 2 % se comporte comme un alliage AuFe contenant 200 ppm de fer.

Si l'addition de 4 % de titane est sans effet notable -le spin effectif de Fe est 1,2-, il n'en est pas de même quand on ajoute seulement 2 % de titane et le spin effectif de Fe passe à 1,65. Ce résultat va à l'encontre du résultat attendu.

Il nous faut donc distinguer deux situations :

Dans un cas où la concentration de titane sera élevée, la limitation de  $\Lambda$  localisera les interactions entre atomes de fer à l'intérieur d'une distance de l'ordre de  $R_c$ .

Dans l'autre cas, où le rapport des concentrations Ti/Fe sera assez faible pour ne pas diminuer et de façon appréciable, la portée de l'interaction ne sera pas limitée. C'est dans ce régime qu'on recherchera un effet de densité d'états.

Ce problème a été abordé par Souletie (4,13,14) qui a dégagé la notion de loi d'échelle à partir des modèles statistiques de Klein et Brout, et repris ensuite par Larsen (16) dans le cadre du modèle des verres de spins (15) en ajoutant au travail initial l'hypothèse importante qui consiste à remplacer la susceptibilité à  $T = 0$  par la susceptibilité à  $T = T_M$ . Ce point sera précisé dans l'appendice I du présent chapitre.

Le comportement de l'ensemble de ces alliages se comprend lorsque l'on considère l'effet du libre parcours moyen  $\Lambda$  des électrons de conduction. La distribution  $P(H,T)$  des interactions entre des moments localisés de façon aléatoire et un moment placé à l'origine contient une coupure définie par un rayon de corrélation  $R_c$ . Pour deux moments distants de  $r > R_c$  la corrélation  $|\langle \mu_i \mu_j \rangle| \sim \frac{1}{r^3}$  devient nulle et l'orientation des moments situés à l'extérieur de la sphère de corrélation est indépendante de l'orientation du moment placé au centre de la sphère. Ceci est encore plus significatif à température nulle et dans la limite diluée quand on considère  $P(0,0)$ . Mais le calcul de  $P(0,0)$  ne prend en compte que l'amplitude de l'interaction sans considérer son mode de propa-

gation. Si le vecteur de l'interaction est l'électron de conduction, c'est supposer implicitement que celui-ci n'est pas perturbé dans son déplacement, c'est-à-dire que son libre parcours moyen  $\Lambda$  est infini. Dans le cas réel  $\Lambda$  est fini et l'interaction est atténuée par un facteur  $\exp(-\frac{r}{\Lambda})$ . La distribution  $P(0,0)$  est alors une fonction de  $\frac{R_c}{\Lambda}$ . Si la distribution  $P(0,0)$  calculée pour un libre parcours moyen infini est une gaussienne de largeur  $\sigma(0)$ , elle se transforme pour un libre parcours moyen fini en une gaussienne de largeur  $\sigma(\frac{R_c}{\Lambda})$ . Ce résultat pourra être transposé aux alliages présentant un maximum de susceptibilité à la température  $T_M$ .

On posera avec Souletie (4)  $P(0,0) = \frac{1}{c} f(\frac{R_c}{\Lambda})$  et le rapport de la susceptibilité  $\chi$  pour un libre parcours moyen  $\Lambda$  fini à  $\chi_0$ , susceptibilité pour un libre parcours moyen infini sera :

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$$

Ce résultat avait été vérifié par Souletie pour les chaleurs spécifiques  $\gamma$  qui satisfaisaient la relation phénoménologique  $\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\chi}{\chi_0}$ .

La variation du rapport  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  en fonction de  $\frac{R_c}{\Lambda}$  est représentée en traits tiretés sur la figure V.4.

Ce modèle a été testé pour les chaleurs spécifiques avec les alliages  $\text{AuFe}_x$  et  $\text{AuTi}_3\text{Fe}_x$  ; il rend bien compte des résultats expérimentaux jusqu'à  $\frac{R_c}{\Lambda} \sim 1$ . Au-delà de cette limite, il n'est plus valable :  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  passe par un maximum voisin de 2 pour  $\frac{R_c}{\Lambda} = 1$  et tend ensuite vers la valeur limite 1.

Par la suite, Tholence a vérifié que pour ces mêmes alliages le rapport  $\chi_{\text{AuTiFe}}/\chi_{\text{AuFe}}$  se plaçait bien sur la même courbe et nous avons poursuivi cette vérification en plaçant à notre tour les valeurs correspondant aux échantillons que nous avons mesurés. Tous les points expérimentaux sont reportés sur la figure V.4 où les valeurs prises en compte sont les susceptibilités à  $T_M$ .

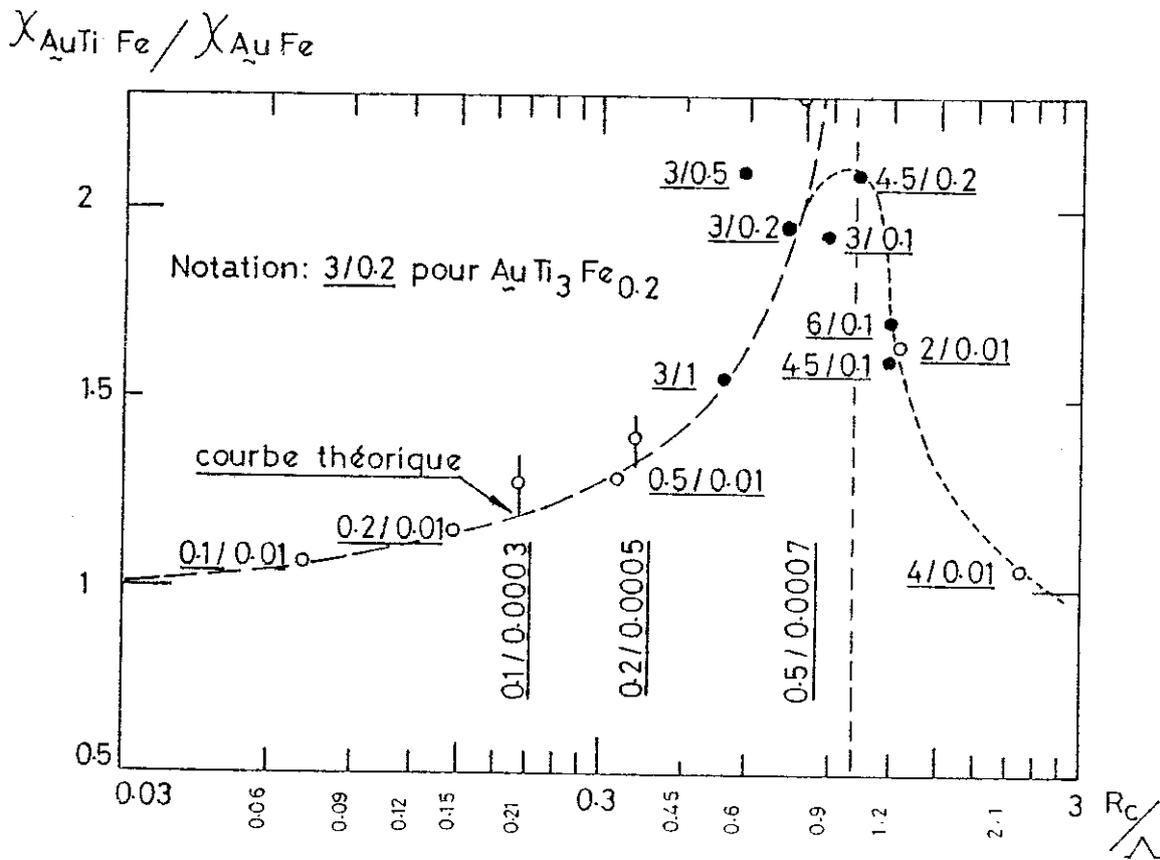


Figure V4: Variation du rapport des susceptibilités  $\chi_{\text{AuTi}_c\text{Fe}}/\chi_{\text{AuFe}}$  en fonction de  $R_c/\Lambda$  pour les divers échantillons mesurés. On a ajouté aux mesures de Souletie et Tholence celles effectuées sur les alliages  $\text{AuTi}_c\text{Fe}_{0,01}$ .

On peut maintenant ranger les alliages AuTiFe en deux sous-ensembles selon que le paramètre  $\frac{R_c}{\Lambda}$  est supérieur ou inférieur à 1. Ce classement apparaît sur la figure V.4.

On comprend pourquoi le comportement des alliages  $\text{AuTi}_2\text{Fe}_{0,01}$  et  $\text{AuTi}_4\text{Fe}_{0,01}$  ne correspondait pas à notre attente : ils se placent dans le 1er sous-ensemble et l'effet perturbateur du libre parcours moyen est dominant.

Dès lors, si l'on veut espérer mettre en évidence un effet de densité d'états, il convient d'éliminer l'effet du libre parcours moyen, c'est-à-dire de se placer très en deça de la coupure  $\frac{R_c}{\Lambda} = 1$ .

Nous nous sommes donné pour limite  $\frac{R_c}{\Lambda} \sim 0,3$  pour choisir nos concentrations. Il faut réaliser un compromis : obtenir un rapport de concentrations de titane et de fer assez grand pour caractériser l'effet de densités d'états et ne pas prendre cependant une concentration de fer trop faible, ce qui conduirait à augmenter  $R_c$ . On donne dans la figure V5 la valeur de  $\frac{R_c}{\Lambda}$  en fonction de la concentration  $x$  de fer pour différentes concentrations de titane comprises entre  $c = 10^{-3}$  et  $c = 2 \cdot 10^{-2}$  qui permet de choisir les concentrations convenables pour nos échantillons, savoir les concentrations de titane  $10^{-3}$  ;  $2 \cdot 10^{-3}$  ;  $5 \cdot 10^{-3}$  et une concentration de fer  $10^{-4}$ .

Notons au passage que nous avons fait élaborer les matrices AuTi correspondantes et que l'analyse a révélé que ces matrices contenaient quelques ppm de fer, comme nous le verrons par la suite. En reportant sur la figure V.6 les valeurs correspondantes de  $R_c/\Lambda$  on voit que ces "matrices" pourront être traitées comme des cas particuliers de nos alliages AuTiFe.

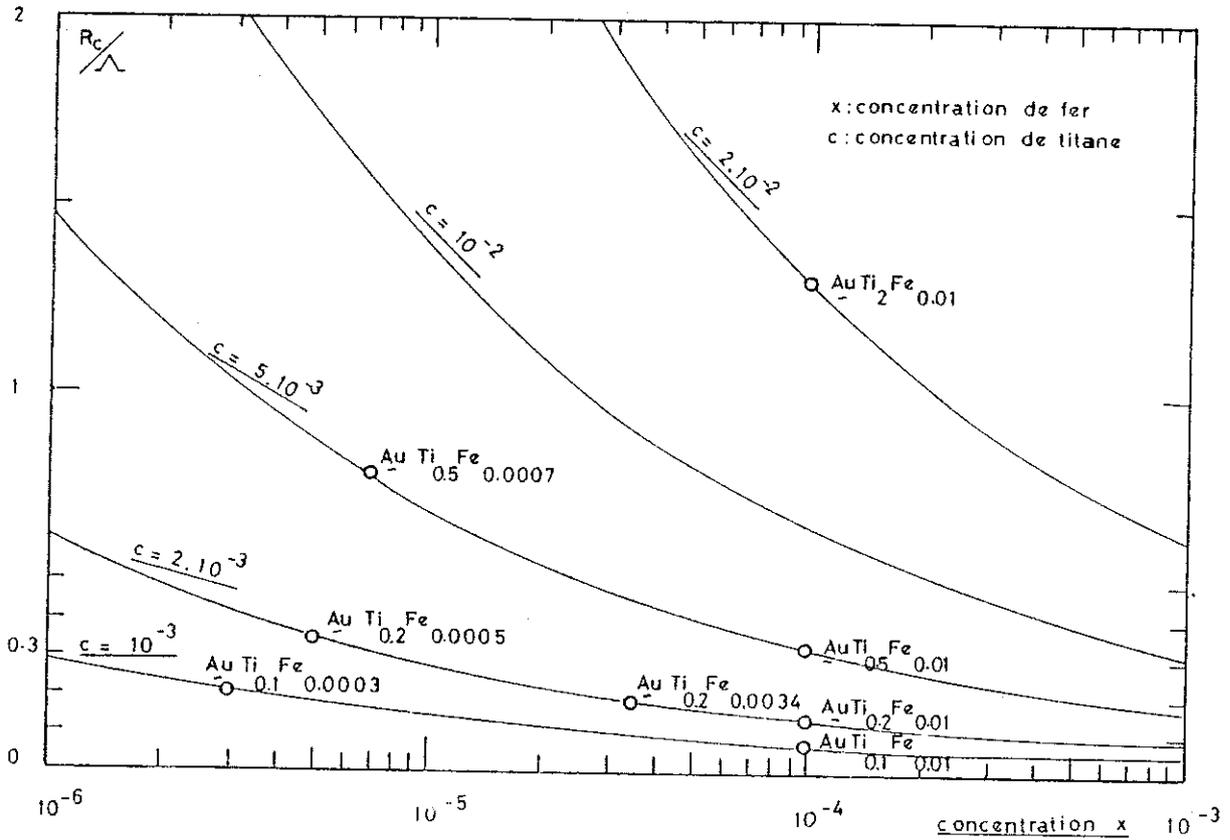


Figure V.5: Variation de  $R_c/\Lambda$  dans les alliages AuTiFe très dilués. En prenant pour résistance additionnelle pour le titane  $1200 c \mu\Omega \cdot \text{cm}$  et pour le fer  $800 x \mu\Omega \cdot \text{cm}$  on a  $R_c/\Lambda = 3x^{-1/3} (c + \frac{2}{3}x)$ .

Nous avons porté sur la figure V.4 le résultat des mesures que nous analyserons par la suite. Nous constatons que les valeurs de  $\alpha = \chi_{\text{AuTiFe}}/\chi_{\text{AuFe}}$  se placent approximativement sur la courbe théorique et que, si effet de densité d'états il y a, celui-ci sera vraisemblablement faible. Pour les échantillons AuTiFe extrêmement dilués, l'alliage AuFe de référence sera l'or "pur" avec lequel ces échantillons ont été élaborés.

On observe alors que le rapport  $\alpha$  devient plus élevé pour les échantillons très dilués, mais la difficulté de connaître avec précision la concentration en fer et la résolution de la méthode de mesure conduisent à admettre une large incertitude sur ces mesures.

L'alliage AuTiFe présente donc au plan expérimental quelques avantages sur l'alliage AuRuFe précédemment étudié :

- solubilité convenable du titane et du fer dans l'or
- expérience préalable du service métallurgique sur cet alliage
- critère de choix de la composition pour éviter les effets de libre parcours moyen.

Les mesures pourront donc de ce fait être entreprises avec une plus grande sérénité. On commencera par effectuer une série de mesures d'aimantation isotherme dans une large gamme de température de façon à obtenir une valeur correcte de la susceptibilité de la matrice. On complètera ensuite par l'étude systématique de la susceptibilité initiale des échantillons.

## 2 - Préparation, analyse, mesures de résistivité

### a) Préparation

Les concentrations de Ti adoptées sont  $c = 10^{-3}$  ;  $2.10^{-3}$  ;  $5.10^{-3}$ . Nous avons donc élaboré 2 séries de 3 échantillons  $AuTi_cFe_x$ ,  
- la première avec  $c = [10^{-3} ; 2.10^{-3} ; 5.10^{-3}]$   $x = 10^{-4}$   
- la seconde avec  $c = [10^{-3} ; 2.10^{-3} ; 5.10^{-3}]$   $x = 0$ .

Les matériaux utilisés sont fournis par Johnson-Matthey ; l'or contient les impuretés Ag, Cu, Fe, Mg dans la limite supérieure de 1 ppm par élément. Le titane contient 22 ppm Fe, 18 ppm Ni, 2 ppm Cr. Exception faite pour l'échantillon  $AuTi_{0,5}$ , les cinq autres ont été fabriqués à la suite les uns des autres, avec l'or, le titane et le fer provenant respectivement du même fil.

Les matériaux sont fondus au four à induction sous vide secondaire. La fusion est maintenue pendant 2 mn 15 s puis on coule dans un moule refroidi par eau. Les échantillons sont ensuite légèrement usinés et conservés dans l'azote liquide.

Par mesure d'économie, nous avons pris comme échantillon  $AuTi_{0,5}$  un alliage préparé quelque temps auparavant pour faire des mesures de chaleur spécifique. Nous n'attachions pas au départ une importance essentielle aux alliages  $AuTi$ , que nous pensions utiliser pour caractériser correctement la matrice et obtenir les paramètres du fer en opérant par différence avec les échantillons  $AuTiFe$ .

Cet échantillon avait été préparé par fusion dans un creuset d'alumine, maintenu pendant 4 heures à  $1200^{\circ}C$ , et il n'est pas impossible que des impuretés de fer contenues dans les creusets aient pu diffuser dans l'alliage, bien que ce phénomène n'apparaisse pas à l'analyse.

b) Analyse et mesures de résistivité

La résistivité des échantillons a été mesurée à 296 K et à 4,2 K et donne une contribution  $\Delta\rho_1 = 8 \mu\Omega.cm/\%$  pour le fer

$$\Delta\rho_2 = 14,2 \mu\Omega.cm/\% \text{ pour le titane à } 4,2 \text{ K.}$$

Ces mesures donnent une appréciation convenable de la concentration réelle en titane dans les échantillons, mais qui reste insuffisante cependant pour le dosage du fer. On a donc procédé, une fois les mesures magnétiques achevées, à une analyse du fer par activation aux neutrons. Les mesures ont été faites sur un quartier d'échantillon cylindrique de manière à pouvoir tenir compte des gradients de concentration en fer dans chaque échantillon. Les résultats de ces mesures, dont on a déduit la valeur du paramètre  $R_c/\Lambda$ , sont reportés dans le tableau V.1.

Tableau V.1

Composition nominale $AuTi_cFe_x$	Résistivité en $\mu\Omega.cm$		Concentration (1)		$R_c/\Lambda$
	296 K	4,2 K	Ti	Fe	
Au	2,21	0,08	0	$3.10^{-6}$	0,33
$AuTi_{0,1}$	3,55	1,21	$9.10^{-4}$	$3.10^{-6}$	0,33
$AuTi_{0,2}$	5,35	2,68	$21.10^{-4}$	$5.10^{-6}$	0,39
$AuTi_{0,5}$	10,00	7,03	$54.10^{-4}$	$7.10^{-6}$	0,92
$AuFe_{0,01}$	2,23	0,14	0	$113.10^{-6}$	0,008
$AuTi_{0,1}Fe_{0,01}$	3,78	1,93	$14.10^{-4}$	$78.10^{-6}$	0,10
$AuTi_{0,2}Fe_{0,01}$	5,26	2,66	$20.10^{-4}$	$134.10^{-6}$	0,14
$AuTi_{0,5}Fe_{0,01}$	9,43	6,67	$0,51.10^{-4}$	$123.10^{-6}$	0,36

(1) La concentration de titane est déduite de la mesure de  $\rho$ ,  
la concentration de fer est le résultat de l'analyse par activation.

Pour les alliages contenant 100 ppm de fer, une meilleure détermination des concentrations réelles sera faite par comparaison entre courbes d'aimantation isotherme à 0,06 K.

Si l'on tient compte de la quantité de titane introduite, cette adjonction n'apporte qu'une quantité de fer infime dans les échantillons.

On constate cependant que l'or "pur" contient 3 ppm que l'on peut attribuer à une contamination durant l'élaboration (ou durant l'analyse elle-même). On admettra donc que les alliages avec du titane contiennent quelques ppm de plus, pour en arriver au cas le plus défavorable 7 ppm dans  $\text{AuTi}_{0,5}$ .

On verra par la suite ce que représentent quelques ppm de plus ou de moins dans ces alliages.

3) Mesures d'aimantation isotherme entre 0,05 K et 60 K et susceptibilité de la matrice

On a déterminé le réseau de courbes d'aimantation entre 0,05 et 60 K et  $0 < H < 60$  kOe pour les échantillons  $\text{AuTi}_c\text{Fe}_x$ . On a pu évaluer la contribution  $\chi_o$  de la matrice  $\text{AuTi}_c$  de manière à déduire l'aimantation propre due au fer, soit en mesurant la pente finale à 1,35 K dans 60 kOe des alliages  $\text{AuTi}_c$  qui contiennent une fraction très faible de fer, soit en extrapolant à hautes températures (en  $1/T$ ) la partie de la susceptibilité indépendante de la température déduite de la variation thermique de la susceptibilité totale. Ces mesures ont été faites sur le montage Tissier. Un exemple est donné figure V6 pour l'échantillon  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,01}$ .

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les mesures de Vogt-Gerstenberg. Nous adopterons les valeurs de  $\chi_o$  suivantes, à partir desquelles on déduira la concentration x en fer.

concentration $T_i$	0	0,001	0,002	0,005
$\chi_o$ (uem/g)	$-1,42 \cdot 10^{-7}$	$-1,41 \cdot 10^{-7}$	$-1,4 \cdot 10^{-7}$	$-1,37 \cdot 10^{-7}$
concentration x	$113 \cdot 10^{-6}$	$97 \cdot 10^{-6}$	$110 \cdot 10^{-6}$	$104 \cdot 10^{-6}$

La superposition des diverses courbes, une fois déduite la contribution de la matrice  $\chi_o$  de l'aimantation à 0,06 K, permet d'obtenir la concentration x en fer de chaque échantillon avec une meilleure précision que la méthode d'analyse par activation (figure V.7).

Figure V.6 : Exemple de réseau d'aimantation isotherme pour des températures comprises entre 0,06 K et 77,2 K. Pour la clarté de la figure quelques courbes intermédiaires ont été omises et le champ a été limité à 40 kOe alors que les mesures ont été faites jusqu'à 60 kOe.

Les courbes pour  $T > 6,3$  K ont été utilisées pour déterminer la susceptibilité de la matrice en cherchant la meilleure approximation de  $\chi = f(1/T)$ .

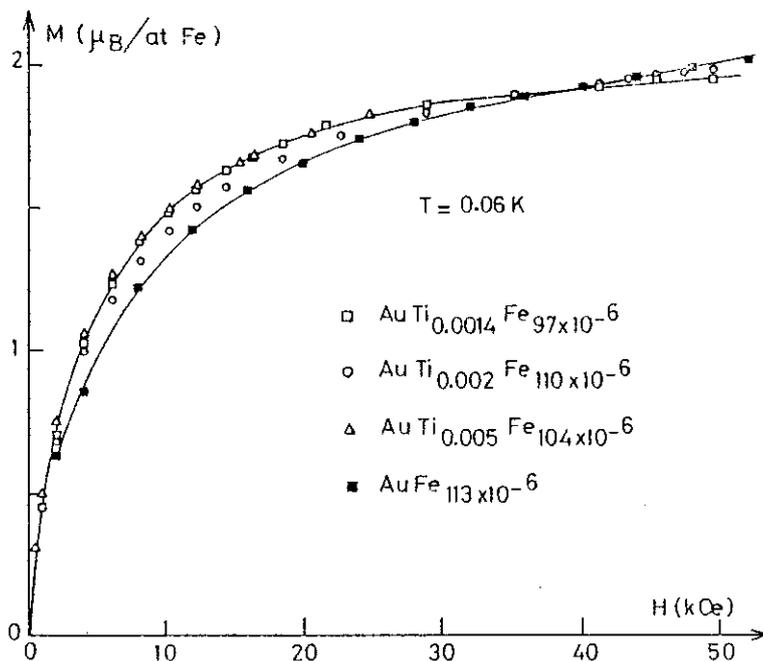
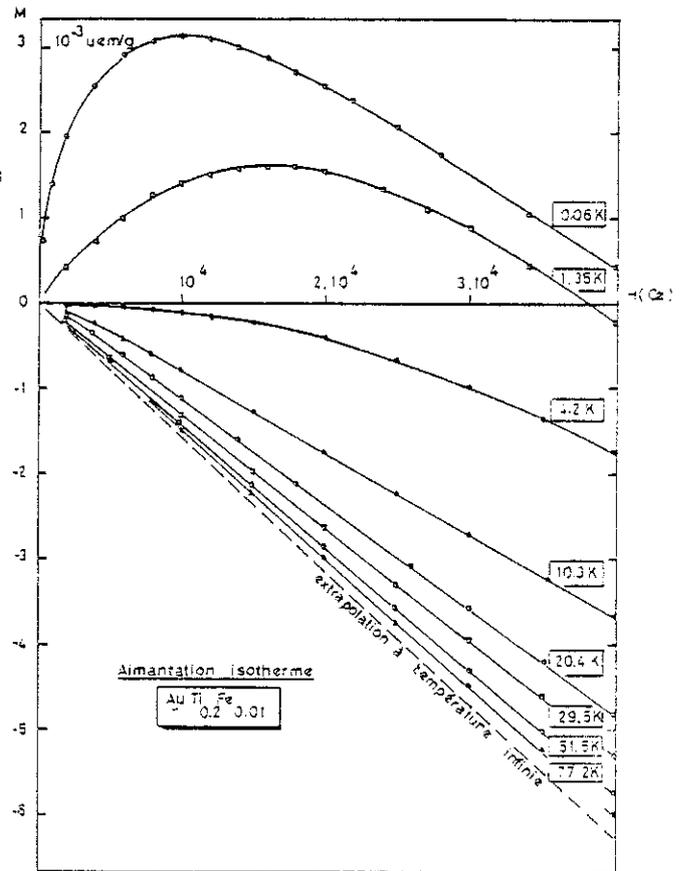


Figure V.7: Détermination des concentrations réelles à partir des courbes d'aimantation à 0,06 K. On notera un écart sensible avec les valeurs données dans le tableau V.1.

#### 4 - Etude de la susceptibilité initiale

Comme les mesures d'aimantation isothermes, les mesures de susceptibilité initiale ont été faites dans un large domaine de températures (0,06 K  $\sim$  60 K) en utilisant le montage Tholence.

Précisons au passage que les montages Tissier et Tholence fonctionnent sur le même principe. Le premier est doté d'une bobine supraconductrice lui permettant d'atteindre un champ appliqué de 60 kOe. Il est conçu pour effectuer principalement des mesures d'aimantation en champ élevé (recherche de l'aimantation à saturation) et peut accessoirement être employé pour mesurer une susceptibilité initiale lorsque

$$\chi_i \sim \frac{\Delta M}{\Delta H} \Big|_{H \sim 1 \text{ kOe}}$$

Le second fonctionne avec une bobine de cuivre refroidie à l'azote et permet de faire des mesures d'aimantation dans un champ de quelques oersted : il est donc approprié à la mesure des susceptibilités initiales. Cependant, le champ appliqué peut aller jusqu'à 2400 Oe et nous utiliserons cette possibilité pour obtenir les courbes d'aimantation isothermes des alliages contenant quelques ppm de Fer.

Les mesures de susceptibilité initiale vont être exploitées de façon différente suivant le domaine de température, comme on l'a fait pour les alliages AuFe et AuRuFe. On s'attend à trouver un comportement analogue pour AuTiFe, c'est-à-dire mise en évidence d'une température d'ordre  $T_M$  et d'une température  $T_K \sim 0,6$  K. La susceptibilité va se mettre sous la forme de

$$\chi \approx \chi_0 + \frac{C_1}{T+\theta} + \frac{C_2}{T} \quad (1)$$

et on va séparer les domaines de température

$T \gg T_K \sim \theta$  limite haute température qui va donner la valeur de  $\chi_0$ ,  
susceptibilité de la matrice,

$T_K < T < 10 T_K$  domaine où  $\chi - \chi_0 \approx \frac{C}{T+\theta}$  qui va permettre de connaître  
l'ordre de grandeur de  $\theta$  et la valeur du moment effectif  
de l'impureté

$T < T_K$  limite basse température qui permettra de départager impureté magnétiques et non magnétiques.

a) La susceptibilité dans la limite haute température

pour  $T \gg T_K$       $\chi \sim \chi_0 + (C_1 + C_2) \frac{1}{T}$

La meilleure approximation de  $\chi(1/T)$  obtenue par la méthode des moindres carrés donne la susceptibilité de la matrice  $\chi_0$ , partie indépendante de la température et la constante de Curie dans la limite paramagnétique.

Les résultats obtenus ainsi sont consignés dans le tableau V.2.

Tableau V.2

Echantillon	Domaine température	Corrélation	$\chi_0$ uem/g	$(C_1 + C_2)$ uem/g	Fe ppm	eff	S'
AuTi <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,01</sub>	7,02 - 60,8	0,996	-0,897.10 <sup>-7</sup>	9,300.10 <sup>-7</sup>	104	3,75	1,44
AuTi <sub>0,5</sub>	5,0 - 55,5	0,899	-1,152	0,918			
AuTi <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,01</sub>	8,4 - 77,2	0,997	-1,137	8,049	110	3,40	1,27
AuTi <sub>0,2</sub>	6,2 - 60,8	0,922	-1,265	1,029			
AuTi <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,01</sub>	8,26 - 61,7	0,994	-1,035	7,261	97	3,44	1,29
AuTi <sub>0,1</sub>	4,2 - 62,3	0,820	-1,134	1,603			

Il est intéressant de comparer les valeurs des susceptibilités des matrices du tableau V.2 à celles relatives à l'alliage AuRuFe qui figurent dans le tableau II.4.

Quand on ajoute du titane, élément de la première moitié de la famille, à l'or on constate un accroissement  $\delta\chi$  positif de la matrice dû aux électrons d<sup>2</sup>. Par contre, si on ajoute encore du fer on devrait obtenir une correction négative provenant des électrons d<sup>7</sup>. Or il n'en est rien et on constate que la matrice AuTi est plus diamagnétique que la matrice AuTiFe correspondante (10).

Nous n'avons rien à objecter à ce qui semble être une anomalie si ce n'est que les mesures ont été faites strictement dans les mêmes conditions et à nous engager sur les valeurs obtenues.

Par la suite, et cela apparaît déjà dans les valeurs de  $C_1+C_2$ , nous serons amené à prendre en compte les impuretés de fer qui se trouvent dans les "matrices" AuTi et à traiter tous ces alliages en tant qu'alliages AuTiFe. Cette anomalie n'interviendra pas dans l'analyse globale des résultats puisque chaque échantillon sera traité de façon indépendante.

On remarque aussi un écart sensible entre les résultats obtenus ici pour la valeur  $\chi_0$  et ceux obtenus avec le montage Tissier de 5 à 10 %.

Nous avons effectué à plusieurs reprises des comparaisons entre les mesures obtenues avec chaque montage sur le même échantillon à différentes températures : la plage de raccordement est assez étroite et correspond pour chaque montage à des conditions de mesure pour lesquelles l'appareil n'est pas conçu. Pour un champ appliqué de l'ordre du 1000 à 2000 Oe, les valeurs de l'aimantation obtenues avec le montage Tissier sont systématiquement plus élevées que celles obtenues avec le montage Tholence. Nous ne discuterons pas ici les conditions d'étalonnage de chaque montage. Par la suite, les mesures que nous aurons à comparer aux nôtres sont les mesures de susceptibilité des AuFe et, pour éviter des corrections dues à l'appareil, nous nous référerons exclusivement en ce qui concerne la susceptibilité aux mesures obtenues avec le montage Tholence.

Par précaution nous avons tracé pour chaque température une courbe d'aimantation isotherme au lieu de mesurer un décrément entre l'aimantation en champ nul et en champ faible, qui est de pratique courante pour obtenir de nombreux points de mesure en fonction de la température. Nous sommes ainsi assuré de mesurer une susceptibilité correcte, mais nous perdons sur la précision de la mesure de température en raison de la dérive thermique pendant la durée de la mesure. De plus, si les points de mesure obtenus sont plus sûrs, leur nombre est considérablement diminué.

Les valeurs de  $\chi_0$  que nous prendrons par la suite sont celles du tableau ci-avant, légèrement corrigées après examen des résultats obtenus par méthode graphique à partir d'une approximation des courbes  $\chi T = f(T)$ . Elles sont cohérentes avec celles de Tholence.

La constante de Curie paramagnétique donne pour les alliages contenant 100 ppm de fer des résultats raisonnables, fournissant pour le moment effectif avec des concentrations réelles déduites des mesures représentées figure V.7 des valeurs comparables à celles trouvées par Hurd à plus haute température,  $3,7 \mu_B$ /atome, et par Tholence et Tournier à plus basse température,  $3,2 \mu_B$ /atome.

Mais pour les alliages AuTi contenant quelques ppm de fer, les valeurs obtenues pour le moment effectif seraient beaucoup trop élevées compte tenu de la concentration réelle en impuretés de fer que l'on peut attribuer à ces alliages.

L'examen attentif des conditions dans lesquelles ont été élaborés et traités ces échantillons, directement à partir de matériaux analysés par le fournisseur et conservés par le service de métallurgie jusqu'au moment de la mesure, examen qui a pour but d'évaluer l'ordre de grandeur d'une adjonction occasionnelle de fer, montre qu'en ce qui

concerne les alliages  $\text{AuTi}_{0,1}$  et  $\text{AuTi}_{0,2}$  ceux-ci ne peuvent contenir plus de 4 ppm de fer dans le cas le plus défavorable. Il subsiste un doute quant à l'alliage  $\text{AuTi}_{0,5}$  élaboré à partir d'une matrice  $\text{AuTi}_4$ , qui a subi une mesure de chaleur spécifique et qui a pu être contaminé.

Il faudrait pour expliquer l'ordre de grandeur des moments effectifs que ces alliages contiennent respectivement 16, 12 et 10 ppm de fer, ce qui est exclu pour les deux premiers au moins.

En comparant les mesures de susceptibilité, déduites des courbes d'aimantation isothermes, effectuées à très basse température, on observe comme sur la figure V8 que les courbes représentant la susceptibilité des alliages  $\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,01}$  et  $\text{AuTiFe}_\epsilon$  se superposent quand on multiplie la seconde par un facteur 7,2, c'est-à-dire pour  $\epsilon = 14,4 \cdot 10^{-6}$ .

En opérant de la même façon pour les deux autres échantillons on trouve

pour  $\text{AuTi}_{0,2}$   $\epsilon = 8,2 \cdot 10^{-6}$

pour  $\text{AuTi}_{0,1}$   $\epsilon = 6,5 \cdot 10^{-6}$

Cette méthode est cohérente avec celle qui nous a permis de connaître les concentrations réelles des alliages au titre nominal  $10^{-4}$  et elle en utilise les résultats. Elle suppose qu'il n'y a pas d'effets de densité d'états.

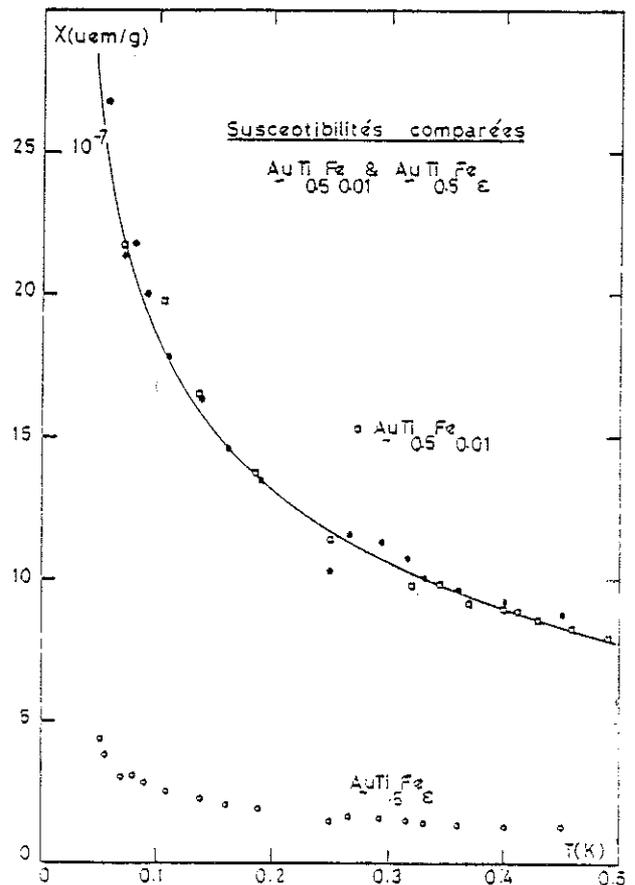


Figure V8 : Susceptibilités comparées de deux alliages  $\text{AuTi}_{0,5}$  contenant 104 ppm de Fer pour l'un et quelques traces pour l'autre.

Ces remarques préliminaires montrent d'une part qu'on observera sur les alliages contenant 100 ppm un effet déjà rencontré à de plus fortes concentrations et d'autre part qu'il faudra apporter toute notre attention aux alliages à très faible teneur en fer, quelle que soit l'incertitude qui subsistera sur leur concentration réelle.

b) La susceptibilité entre 0.6 et 6 K

Nous pouvons montrer ici simplement que, pour nos alliages contenant 100 ppm de fer et qui ne sont pas soumis au renforcement de susceptibilité dû à l'effet du libre parcours moyen, le nombre d'atomes de fer devenus magnétiques croît avec la concentration en titane.

Nous considérons qu'en première approximation les atomes de fer suivent une loi de Curie-Weiss et nous en déduisons  $\theta$  et la constante de Curie correspondante. Nous retrouvons des moments effectifs comparables à ceux déduits des mesures à plus haute température.

En seconde approximation, nous admettons qu'au-dessus de la température de Kondo, que nous assimilons à la valeur de  $\theta$  trouvée, toutes les impuretés qui perdent leur moment à basse température suivent une loi de Curie-Weiss

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

Les impuretés qui restent magnétiques suivent une loi de Curie; elles sont d'ailleurs en très petit nombre.

$$\chi_2 = \frac{C_2}{T}$$

On obtient alors les valeurs suivantes.

Tableau V.3

	$\theta$	$C_1$	$C_2$	$C_2/C_1$	$C_1 + C_2$
AuFe <sub>0,01</sub>	0,69 K	$(6,90 \pm 0,06) 10^{-7}$	$(.68 \pm 0,01) 10^{-7}$	0,099	7,58
AuTi <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,01</sub>	0,56 K	$(6,44 \pm 0,06)$	$(.69 \pm 0,01)$	0,108	7,13
AuTi <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,01</sub>	0,58 K	$(6,81 \pm 0,06)$	$(.90 \pm 0,01)$	0,132	7,71
AuTi <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,01</sub>	0,65 K	$(6,98 \pm 0,07)$	$(.93 \pm 0,01)$	0,134	7,91

On constate ainsi sur ce tableau que les valeurs de  $C_2/C_1$  s'accroissent de 30 % alors que la concentration de titane passe de 0 à 0,5 %.

L'incertitude sur la concentration réelle en fer dans les alliages ne met pas en cause les conclusions que l'on peut tirer de l'accroissement de  $C_2$ .

De ce tableau, nous pouvons déduire que l'accroissement de la concentration en titane a bien pour effet d'accroître pour une même concentration en fer le nombre d'atomes de fer obéissant à une loi de Curie.

c) La susceptibilité à très basse température

Les alliages AuTi contenant 100 ppm de fer

Nous avons ensuite fait sur ces alliages une étude identique à celle des AuFe et des AuRuFe.

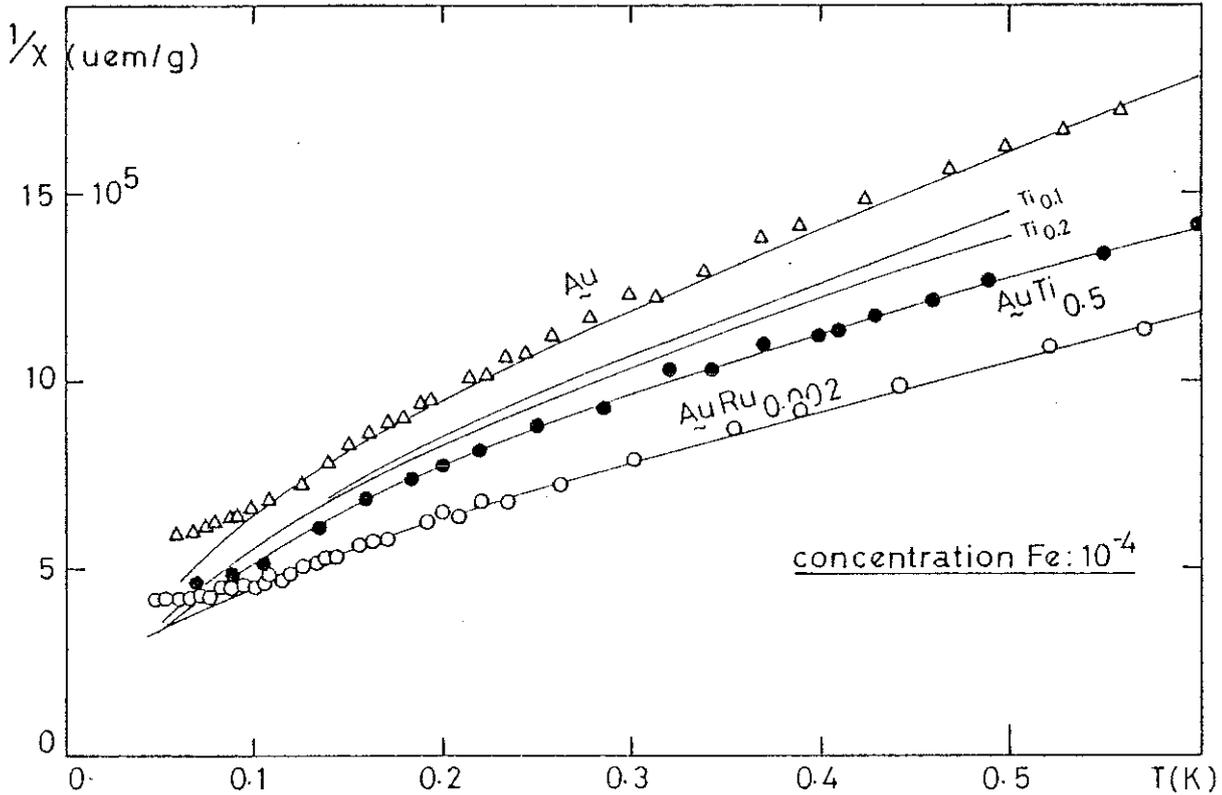
Nous donnons figure V9 les mesures relatives au seul alliage AuTi<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,01</sub> dont la susceptibilité pour  $T_M < T < T_K$  peut s'écrire :

$$\chi_o = \left( \frac{6,995}{T+0,72} + \frac{1,062}{T} \right) 10^{-7} \text{ uem/g}$$

Nous y joignons la meilleure approximation de  $\frac{1}{\chi - \chi_o}$  pour les alliages contenant 0,2 et 0,1 % de titane et, afin de permettre la comparaison, nous rappelons les résultats obtenus avec AuFe et AuRuFe.

Les alliages AuTi contenant des traces de fer

Dans le domaine 0,05 - 0,6 K nous avons pour chaque échantillon de 15 à 18 valeurs de susceptibilité obtenues en prenant la partie linéaire de courbes d'aimantation isotherme tracées en faible champ. Chaque susceptibilité est donc déterminée à partir de 5 à 8 mesures dans des



[ Figure V9 : Comparaison entre les susceptibilités inverses du fer dans des matrices Au, AuRu, AuTi.

Cette figure résume l'ensemble des résultats que nous avons obtenus. Elle montre que le fer devient de plus en plus magnétique à mesure que la concentration de titane augmente, mais elle souligne aussi que l'influence du titane est beaucoup moins importante que celle du ruthénium. On se souvient que l'effet observé ici est dû à une concentration de ruthénium cinq fois plus faible que celle du fer, alors que pour le titane la concentration est 10 à 50 fois plus élevée.

champs compris entre 15 et 1200 Oe. Nous étions obligé de procéder ainsi en raison de la faible amplitude des signaux mesurés.

Pour obtenir une expression de forme  $\chi = \chi_0 + \frac{C_1}{T+\theta} + \frac{C_2}{T}$  nous avons pris comme précédemment la valeur de  $\chi_0$  déduite des mesures haute température et nous avons retenu les ajustements de courbes obéissant aux critères suivants :

- La somme  $C_1+C_2$  est au plus égale à la valeur de la constante de Curie haute température.
  - La température  $\theta$  ne peut être inférieure à celle de l'or.
- On a ainsi pour les 3 échantillons  $0,46 < \theta < 0,52$ .

Les valeurs retenues sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} \underline{\text{AuTi}}_{0,5} \quad 0,868.10^{-7} < C_1 < 0,912.10^{-7} \text{ uem/g} \\ \quad \quad \quad 1,05.10^{-8} < C_2 < 1,13.10^{-8} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \underline{\text{AuTi}}_{0,2} \quad 0,598.10^{-7} < C_1 < 0,628.10^{-7} \\ \quad \quad \quad 0,74.10^{-8} < C_2 < 0,80.10^{-8} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \underline{\text{AuTi}}_{0,1} \quad 0,486.10^{-7} < C_1 < 0,508.10^{-7} \\ \quad \quad \quad 0,58.10^{-8} < C_2 < 0,63.10^{-8} \end{array}$$

On peut comparer les valeurs obtenues pour le 1er échantillon à celles données par Tholence pour un alliage contenant 17 ppm de fer :

$$\begin{array}{l} C_1 = (0,85 \pm 0,05).10^{-7} \text{ uem/g} \\ C_2 = (0,112 \pm 0,003).10^{-7} \text{ uem/g} \end{array}$$

D'autre part, les expressions générales de  $C_1$  et  $C_2$  données pour AuFe montrent que les valeurs de nos trois échantillons correspondraient à des AuFe contenant respectivement 15, 9 et 6 ppm de fer.

5 - Mise en évidence indirecte de l'effet de densité d'états à partir des résultats de Souletie

Compte tenu de la concentration en impuretés des matériaux de départ et par analogie avec les concentrations d'impuretés résiduelles habituellement obtenues par le service de métallurgie du laboratoire -des centaines d'échantillons ont été fournis à ce jour sans que des écarts aussi importants que les nôtres soient décelés- il paraît hautement improbable que de telles concentrations de fer soient présentes dans nos échantillons. Il faut donc admettre que les concentrations réelles ne dépassent pas les valeurs données par l'analyse aux neutrons. Remarquons de plus que les résultats de cette analyse majorent plutôt les concentrations que l'on a déduites des mesures d'aimantation.

L'alternative est alors la suivante :

- ou les échantillons contiennent respectivement 15, 9 et 6 ppm de fer et on peut alors faire abstraction de la présence du titane dans les alliages qui se comportent comme des AuFe ;
- ou les échantillons contiennent bien les concentrations données par l'analyse : 7, 5 et 3 ppm de fer et alors la susceptibilité a doublé par rapport à AuFe.

Si cette dernière éventualité est vraie, le résultat obtenu pour AuTi<sub>0,5</sub> ne doit pas surprendre : le rapport  $\frac{R_c}{\Lambda}$  vaut 0,85 dans ce cas et cet échantillon se classe parmi ceux dont la susceptibilité est renforcée par effet du libre parcours moyen.

Mais pour les deux autres, on assiste à un effet que nous associons à la modification de densité des états au site de l'impureté par les oscillations de Friedel seules.

L'amplitude des oscillations est proportionnelle à la concentration  $c$  de titane, la largeur de l'état lié virtuel est proportionnelle à la concentration  $x$  de fer donc le renforcement du moment lié à la hauteur de l'état est proportionnel à  $\frac{1}{x}$ . Il faudra donc pour observer un effet dû aux seules oscillations de Friedel avoir à la fois  $\frac{c}{x} \gg 1$

et  $\frac{R_c}{\Lambda} < 1$ . Dans le cas du titane  $\frac{R_c}{\Lambda} = 3x^{2/3} \left( \frac{c}{x} + \frac{2}{3} \right) \sim 3x^{2/3} \frac{c}{x} \sim 0,3$ . On ne peut donc observer l'effet que pour

$$x \sim \left( \frac{1}{10^{c/x}} \right)^{3/2},$$

soit, pour fixer les idées :

c/x	500	400	300	200	100	50
x	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$	$89 \cdot 10^{-6}$

Certains de nos échantillons remplissent les conditions qui permettent de mettre en évidence un effet de densité d'états.

Appelons  $\chi'$  la susceptibilité du fer dans une matrice Au ;  
appelons  $\chi''$  la susceptibilité du fer dans une matrice AuTi.

L'effet du libre parcours moyen renforce  $\chi'$  par un facteur  $\alpha = \frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  qui est représenté en fonction de  $R_c/\Lambda$  par la courbe théorique de la figure V.4.

L'effet de densité d'états est caractérisé par un paramètre de renforcement  $\beta$ .

Ces effets sont indépendants et on pose  $\chi'' = (\alpha + \beta)\chi'$ , ce qui permet de déterminer  $\beta$  à partir des susceptibilités mesurées

$$\beta = \frac{\chi''}{\chi'} - \frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$$

On a rassemblé dans le tableau V.4 les valeurs des constantes de chacun des échantillons et on a donné les valeurs correspondant à  $\chi'$  déduites de l'expression générale que nous avons déjà utilisée. L'unité employée est ici le magnéton de Bohr par atome de fer. On a utilisé les concentrations réelles en fer.

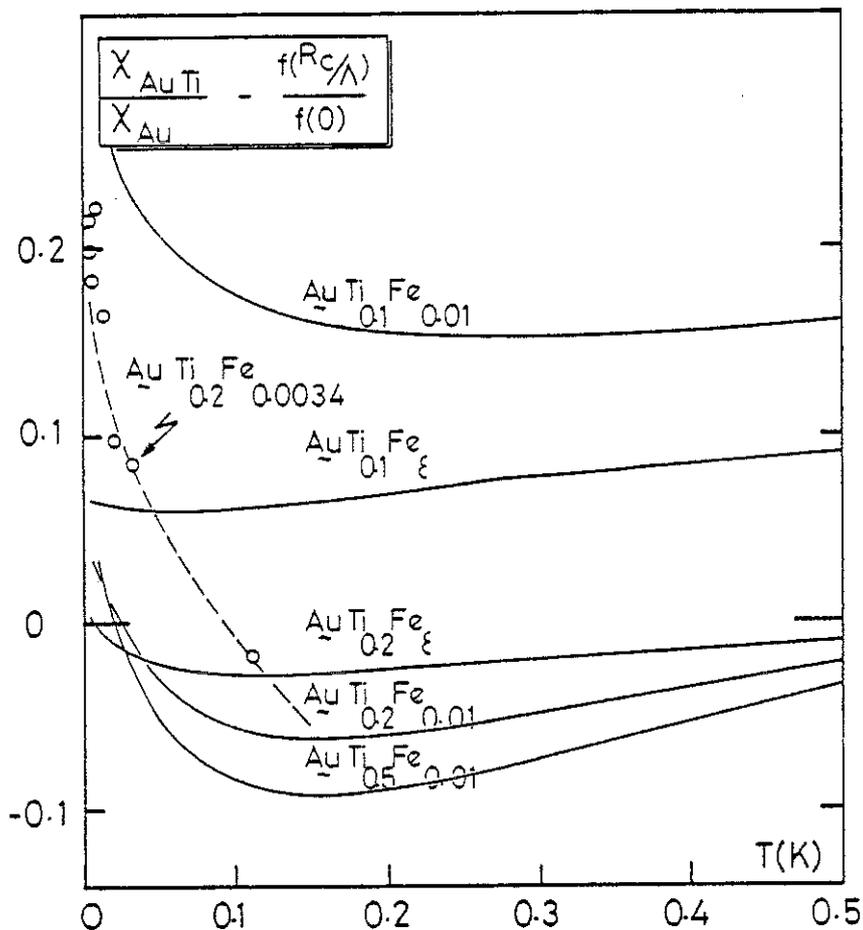


Figure V9 : Mise en évidence de l'effet de densité d'états. On a ajouté les points déduits des mesures de susceptibilité d'alliages  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}$  et  $\text{AuFe}$  contenant 34 ppm de fer, ce dernier mesuré par Frossati et Tholence.

Tableau V4

Echantillon	$\chi'$			$\chi''$			$\alpha = \frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$	$\beta$
	$c'_1$	$c'_2$	$\theta'$	$c''_1$	$c''_2$	$\theta''$		
$\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,01}$	$1,198 \cdot 10^{-11}$	$2,071 \cdot 10^{-2}$	0,46	$1,915 \cdot 10^{-1}$	$2,907 \cdot 10^{-2}$	0,72	1,33	<0
$\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,01}$	1,192	2,098	0,46	1,581	2,546	0,66	1,15	<0
$\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}$	1,205	2,039	0,46	1,522	2,800	0,54	1,06	>0
$\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_\epsilon$	2,151	2,758	0,46	3,619	4,333	0,50	2,2	<0
$\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_\epsilon$	2,546	3,269	0,46	3,482	4,374	0,50	1,33	$\sim 0$
$\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_\epsilon$	3,466	4,474	0,46	4,701	5,723	0,50	1,21	>0

La variation de  $\beta$  est représentée figure 9 entre 0 et 0,5 K, à l'exception de l'alliage  $\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_\epsilon$  dont le paramètre  $\beta$  est pratiquement indépendant de la température et vaut -0,6 environ.

Ces alliages se répartissent en trois groupes :

- L'alliage  $\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_\epsilon$  dont le rapport  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  est trop proche de 1 et pour lequel  $\beta$  est franchement négatif : l'effet du libre parcours moyen est dominant.
- Les alliages  $\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}$  et  $\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_\epsilon$  pour lesquels  $\beta$  est indiscutablement positif, traduisant un renforcement de 8 à 16 % qui n'est pas dû à l'effet du libre parcours moyen.
- Les alliages  $\text{AuTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,01}$ ,  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,01}$ ,  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_\epsilon$  qui ont un facteur  $\beta$  négatif au-dessous de 0,7  $K \sim \theta$ . Encore convient-il de souligner que la sévérité de nos approximations laisse planer un doute sur le comportement de l'alliage  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_\epsilon$ .

A ce dernier groupe se rattache l'alliage  $\text{AuTi}_{0,2}$  contenant 34 ppm de fer dont la susceptibilité a été mesurée par Frossati et Tholence par une technique utilisant un SQUID dans un cryostat à dilution (figure 10)

Cet alliage est intéressant en raison de la faible valeur du rapport  $R_c/\Lambda = 0,2$  qui le place dans la région où l'influence du libre parcours moyen se fait assez peu sentir et pour lequel  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)} = 1,21$ . Il est donc à cet égard comparable à l'alliage  $\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_\epsilon$ .

Autre intérêt de cet échantillon, l'alliage d'or contenant 34 ppm a été également mesuré dans les mêmes conditions, ce qui permet un calcul direct du rapport  $\frac{X''}{X'}$ . On a reporté les valeurs de  $\beta$  sur la figure 9. Le paramètre  $\beta$  est positif pour  $T < 0,09$  et devient négatif pour atteindre la valeur -0,21 au voisinage de 0,3 K, puisque les courbes

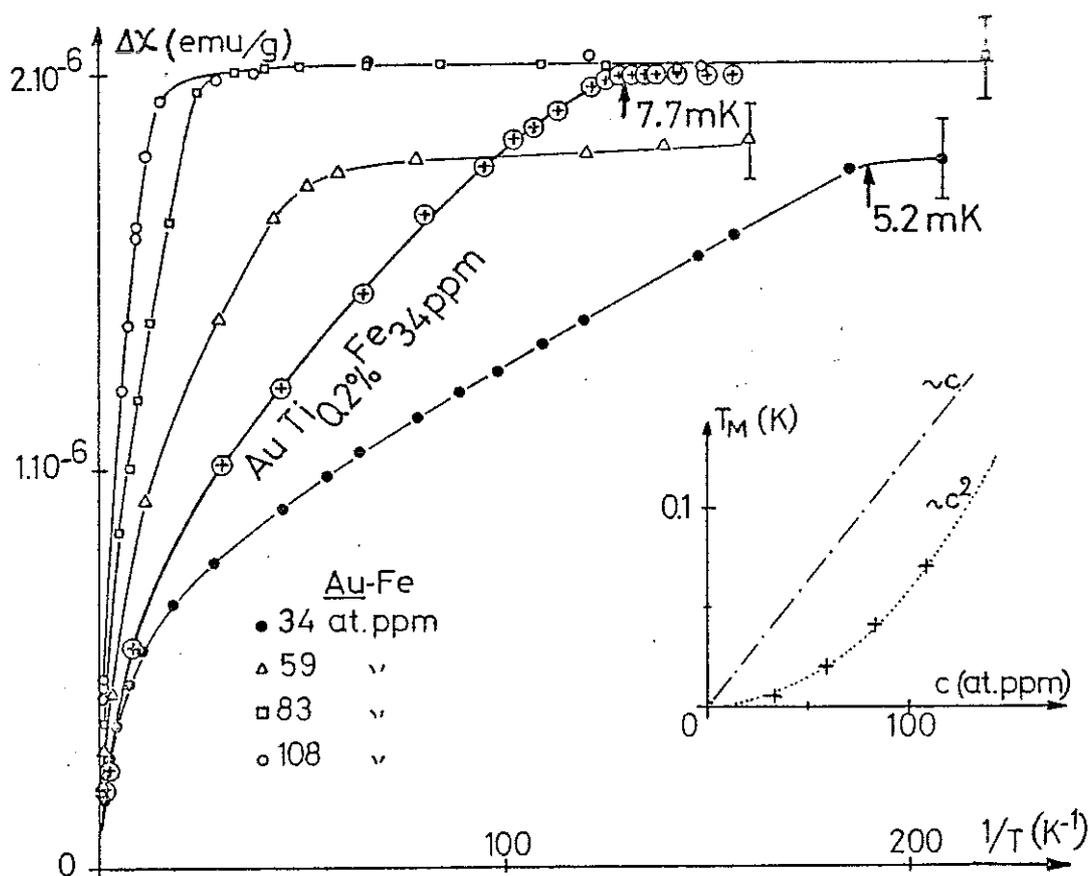


Figure V10 : Susceptibilités comparées d'alliages  $\text{AuTi}_{0.2}\text{Fe}$  et  $\text{AuFe}$  contenant 34 ppm Fe. Détermination des températures d'ordre  $T_M$ . Dans l'encart on a montré la proportionnalité de  $T_M$  à  $c^2$  : le nombre d'atomes de fer portant un moment est alors proportionnel à  $T_M$  (d'après Frossati et Tholence).

de susceptibilité sont pratiquement confondues à partir de cette température.

Nous limitons maintenant notre attention aux seuls échantillons qui présentent un renforcement de susceptibilité qu'on ne puisse attribuer à un effet de libre parcours moyen.

Le groupe I  $\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}$  a une susceptibilité renforcée à toute température  
 $\text{AuTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}$

Le groupe II  $\underline{\text{AuTi}}_{0,2}\text{Fe}_\epsilon$  a une susceptibilité très renforcée à très basse température, qui s'atténue dans un domaine de température  $\sim \frac{T_K}{10} \lesssim T \lesssim T_K$  pour se renforcer à nouveau pour  $T > T_K$

$\underline{\text{AuTi}}_{0,2}\text{Fe}_{0,0034}$   
 $\underline{\text{AuTi}}_{0,2}\text{Fe}_{0,01}$   
 $\underline{\text{AuTi}}_{0,5}\text{Fe}_{0,01}$

Exception faite pour les alliages contenant quelques ppm de fer dont les températures d'ordre  $T_M$  se situent au voisinage du millikelvin et qui nous sont inaccessibles, la présence du titane a pour effet d'augmenter la température d'ordre qui passe :

de 5,2 mK à 7,7 mK pour 34 ppm Fe et 0,2 % Ti  
de 50 mK à 60 mK pour 100 ppm Fe et 0,1 % à 0,2 % Ti  
de 50 mK à 70 mK pour 100 ppm Fe et 0,5 % Ti.

$T_M$  est proportionnelle à  $x^2$  dans  $\underline{\text{AuFe}}_x$ . Selon le modèle Tholence-Tournier, ce sont les atomes ~~appariés~~ qui portent un moment magnétique et l'accroissement de  $T_M$  signifie que les interactions entre impuretés proches du magnétisme ont été renforcées et que le nombre d'atomes de fer portant un moment a augmenté du seul fait de la présence du titane.

Nous n'avons pas d'explication physique à proposer au sujet des échantillons qui voient leur susceptibilité s'atténuer dans l'intervalle  $\frac{T_K}{10}$ ,  $T_K$ . Et cette atténuation nous semblerait devoir être confirmée : il se peut que le facteur  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  tel qu'il a été calculé, soit une majoration trop forte de l'effet de libre parcours moyen. La réponse expérimentale à cette question serait de voir si la chaleur spécifique magnétique des échantillons incriminés subit la même variation : vérification hasardeuse compte tenu des concentrations mises en jeu. On peut cependant observer que le rapport  $\frac{f(R_c/\Lambda)}{f(0)}$  est calculé dans la limite des faibles champs et à température nulle et que l'essentiel pour emporter notre conviction est que, dans cette limite, le paramètre  $\beta$  soit positif, ce qui est bien le cas pour tous les échantillons.

Au-dessus de  $T_K$ , tous les échantillons voient leur susceptibilité renforcée, ce qui signifie que la présence du titane a bien pour effet d'augmenter le moment effectif du fer.

## 6 - Mise au point en forme de conclusion

Nous avons donné tout au long de cette première partie quantité de détails expérimentaux et insisté sur les procédures utilisées. Il nous faut ajouter maintenant que nous n'avons cité aucun résultat antérieur sans l'avoir au préalable vérifié ou corrigé à partir des données expérimentales brutes. Nous savons gré à Tholence en particulier de nous avoir communiqué tous ses documents et d'en avoir fait au besoin une relecture attentive. Force nous est de constater que ce travail ne conduit qu'à une présomption favorable. Qu'on mette en doute nos mesures et cette présomption disparaît.

Quand un critère comme celui de Stoner ne fait intervenir que deux grandeurs élémentaires, le potentiel coulombien et la densité des états électroniques, pour définir la condition de magnétisme de bande, quand au prix du concept d'état lié virtuel, le critère de Blandin-Friedel ne fait à nouveau référence qu'à ces mêmes clés pour définir les conditions d'apparition d'un moment localisé sur une impureté, on est obligé de convenir que potentiel coulombien et densité d'états sont les éléments essentiels de la compréhension du problème des alliages dilués.

Personne ne s'y est trompé : on a multiplié les méthodes permettant de calculer le potentiel, on a affiné, grâce à l'emploi de l'ordinateur, la détermination des densités d'état et pourtant le résultat demeure dans l'ensemble tel que les précurseurs l'avaient établi à partir de modèles simples.

Il faut donc accorder toute son attention à l'hypothèse de Tournier en raison de son caractère élémentaire. Si une impureté placée dans un potentiel  $U$  dépendant principalement du réseau a une densité des états  $d$  au niveau de Fermi  $\rho_d(\epsilon_F)$  telle que la condition de divergence  $1 - U\rho(\epsilon_F) = 0$  soit presque satisfaite, il suffit d'une variation  $\delta\rho(\epsilon_F)$  pour que la divergence apparaisse et que l'impureté devienne magnétique. C'est une évidence. Encore faut-il

que l'origine de  $\delta\rho(\varepsilon_F)$  ne prête pas à contestation, c'est-à-dire qu'elle ne provienne pas de la présence d'atomes déjà magnétiques. Les ondes de densité de charge de Friedel conviennent en raison de leur origine électrostatique et il est logique de songer à leur influence. Voilà pour la partie intuitive du raisonnement. Mais on doit aller plus loin et en déduire les conséquences. La première peut se résumer à l'apparition d'une fraction plus grande d'atomes magnétiques et au renforcement du moment effectif moyen de l'impureté. C'est l'aspect lié à l'amplitude de la densité d'états modifiée. La seconde découle de la variation oscillante de la densité de charge en fonction de la distance. Il est bien établi que les atomes magnétiques sont corrélés par paires et que le couplage est soit ferro soit antiferromagnétique. Dans un milieu isotrope, le signe de  $\delta\rho$  jouera localement sur la nature du couplage et on doit trouver en moyenne une équipartition des paires. Cette distribution peut être mise en évidence par une mesure d'aimantation à saturation. Quand on soumet un ensemble de particules, les unes isolées les autres appariées, à un champ magnétique croissant, on décèle facilement la mise en ordre des atomes isolés et des paires ferromagnétiques. Pour mettre en évidence les paires antiferromagnétiques, il faut une énergie  $\mu H$  plus grande que l'énergie de couplage, c'est-à-dire en fait obtenir un rapport  $\frac{\mu H}{kT}$  très grand. On peut alors espérer trouver une cassure dans la courbe d'aimantation isotherme. On n'a jamais réussi à obtenir ce résultat.

Ces deux conséquences correspondent bien au type d'information que peuvent donner des mesures magnétiques suivant que l'on se trouve dans la limite nulle ou infinie du paramètre  $\eta = \frac{\mu H}{kT}$  de la loi de Brillouin.

On pouvait penser aussi que les mesures de chaleur spécifique magnétique permettraient de savoir si on avait affaire uniquement à des paires ferromagnétiques ou à un mélange des deux espèces de paires : la mesure de chaleur spécifique magnétique est une mesure des paires ordonnées qui ne différencie pas la nature de l'ordre. L'analyse des mesures faites sur le système CuFe en utili-

sant des lois d'échelle n'a pas permis de trancher entre les deux éventualités.

Nous avons toujours été convaincu que la mise en évidence expérimentale d'un lien entre modification de la densité d'états et apparition d'un moment localisé sur une impureté devait être indiscutable en raison du caractère fondamental du problème posé.

Il faut alors mettre en parallèle le but que nous nous proposons et les moyens à mettre en oeuvre pour l'atteindre.

Dans la limite faible, les mesures de susceptibilité sur AuRuFe et AuTiFe nous ont donné de fortes présomptions. Voyons quelles conditions remplir pour amenuiser les incertitudes.

Nous travaillons sur des alliages ternaires très dilués. Notons qu'on pourrait le plus sérieusement du monde proposer d'étudier des alliages quaternaires AuTiRuFe avec au plus 1000 ppmTi, 20 ppmRu, 20 ppmFe qui ne poseraient pas de problèmes métallurgiques a priori, et qui satisferaient toutes les conditions que nous avons établies à présent. Nous pourrions remplacer l'or par l'argent, le titane par le scandium ou le zirconium, le ruthenium par le rhodium. Mais limitons-nous aux problèmes spécifiques des alliages que nous avons déjà étudiés.

Quelles sont les difficultés métallurgiques ? La faible solubilité du ruthénium et la différence qui existe entre les concentrations nominales et réelles.

Bien qu'on sache préparer des alliages AuRu désordonnés en couches épaisses par pulvérisation cathodique, il est néanmoins nécessaire de disposer d'échantillons massifs à la fois pour obtenir des signaux de mesure d'amplitude suffisante et pour pouvoir les manipuler sans précautions excessives afin d'effectuer des mesures avec différents appareils. Rien de changé donc par rapport à la

situation antérieure à ceci près qu'il faudrait prendre une concentration de ruthénium qu'on soit sûr de dissoudre, 20 ppm par exemple. Les concentrations de fer seraient également très faibles, inférieures à 100 ppm. Pour le système AuTi on connaît la gamme de concentrations à explorer et il n'y a pas de problème particulier avec cet alliage. Il faut s'attendre à ce que les mesures de susceptibilité soient délicates compte tenu des concentrations.

L'écueil qu'on rencontre ensuite n'est pas qu'il existe une différence entre concentrations réelle et nominale, il est de connaître avec précision les concentrations réelles. Tant qu'il s'agit d'essais préliminaires, la concentration nominale est une bonne approximation car la pratique a montré qu'on retrouve à quelques pourcent près dans l'échantillon les constituants de départ. Mais on constate souvent que la résolution des méthodes analytiques est de l'ordre de grandeur de l'écart entre concentration nominale et concentration réelle. En général, cette précision est tout à fait suffisante, mais on a vu que pour une extrême dilution les incertitudes sur les concentrations ne permettaient guère qu'une approche qualitative du problème. Or, dans bien des cas, les mesures magnétiques ont une sensibilité telle qu'elles permettent une analyse beaucoup plus fine des échantillons que les méthodes classiques, aussi raffinées fussent-elles. Il est de pratique courante -et nous l'avons fait à l'occasion- de considérer comme correctes les concentrations déduites des mesures d'aimantation isothermes à 50 mK. On décèle ainsi par exemple les impuretés contenues dans un métal donné comme pur et qui ont échappé auparavant à l'analyse. On corrige de cette façon les concentrations d'une série d'échantillons AuFe de manière à assurer la cohérence des mesures. Comme il s'agit pour nous de mesurer un effet du deuxième ordre, on ne pourrait qu'envisager des comparaisons entre échantillons de même composition nominale. C'est possible, mais il faut y mettre le prix, en temps et en or. Ce n'est plus une décision à prendre à échelle individuelle, c'est un objectif qui est déclaré prioritaire et qui devient un axe de recherche.

Supposons qu'on veuille consacrer à ce problème les moyens nécessaires et définissons les étapes strictement indispensables.

Il y a deux voies à explorer : la limite faible  $\eta \ll 1$  et la limite forte  $\eta \gg 1$ .

Dans la limite forte, nous avons atteint  $\frac{H}{T} \sim \frac{10^5}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,2 \cdot 10^7$  et on peut gagner un facteur 10 sur la température en utilisant un cryostat à dilution  $\frac{H}{T} \sim 5 \cdot 10^8$ . Il est inutile de s'orienter vers une utilisation des champs intenses : on gagnerait un facteur  $\frac{3}{2}$  en champ sans pouvoir descendre beaucoup plus bas en température :  $\frac{H}{T} \sim 1,5 \cdot 10^5$ .

Dans la limite faible nous pouvons travailler jusqu'à  $\frac{H}{T} \sim \frac{2 \cdot 10^2}{3 \cdot 10^2} = \frac{2}{3}$  c'est-à-dire obtenir des résultats continus sur huit ordres de grandeur, ce qui est considérable.

La résolution des appareils de mesures magnétiques est  $3 \cdot 10^{-5} \text{ uem} \sim 3 \cdot 10^{15} \mu_B$ , c'est-à-dire qu'on peut détecter 1 ppm de fer sur un échantillon de 1 g d'alliage. On utilise habituellement des échantillons de 10 à 15 g et il n'y a donc pas lieu de modifier en quoi que ce soit nos conditions de mesure.

Par contre, la chaleur spécifique de l'or et du fer étant toutes deux de l'ordre de  $10^4 \text{ erg/K.mole}$ , on ne peut pas espérer détecter mieux que 50 ppm de fer sur un échantillon de 20 g. Il serait vain dans ces conditions de prétendre obtenir une évaluation convenable du rapport  $\frac{\gamma(T)}{\gamma_0(T)} \sim \frac{f(R_c/\lambda)}{f(0)}$ .

Une étude de résistivité pourrait donner des résultats intéressants dans le cas de AuRuFe. L'accroissement de résistivité  $\Delta\rho$  dû à la présence d'une concentration  $x$  de fer dans l'or est  $\Delta\rho \propto x \frac{m^*}{\rho_d(E_F)} \sin^2 \phi_\ell$ . Des traces de ruthénium incorporées à l'alliage donneraient une variation de résistivité  $\delta(\Delta\rho)$ . Comme le déphasage  $\phi_\ell$  est le même pour les deux impuretés et que la masse effective  $m^*$  du fer ne serait pas affectée, on aurait pour une même concentration de fer :

$$\frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} = \frac{\delta\rho_d(E_F)}{\rho_d(E_F)}$$

Cependant, il ne faut pas oublier que la mesure ne présente d'intérêt réel qu'au voisinage d'une concentration critique où la variation  $\delta\rho_d(E_F)$  qui permet de provoquer la divergence du facteur de renforcement de la susceptibilité est faible. En supposant qu'on sache fabriquer des fils fins homogènes d'alliage AuRuFe on serait amené à mesurer une variation relative de résistivité très petite avec une erreur expérimentale non négligeable. C'est néanmoins une possibilité à retenir.

En suivant le même ordre d'idées, notons que le pouvoir thermoélectrique  $S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left. \frac{\partial L\sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}$  dépend aussi de la densité d'états par l'intermédiaire de la conductivité électrique. Il est symptomatique de constater que, dans leur approximation de paires, Matho et Béal-Monod négligent la contribution due à la variation de  $\rho(E_F)$  comme étant d'un ordre de grandeur au moins plus faible que celle due à l'interaction des paires (19).

Cependant l'alliage AuFe a un pouvoir thermoélectrique élevé à basse température, de l'ordre de  $10 \mu\text{V/K}$ , ce qui a permis de l'utiliser comme thermocouple. En ajoutant quelques impuretés non magnétiques on devrait avoir encore

$$\frac{\delta S}{S} = \frac{\delta\rho_d(E_F)}{\rho_d(E_F)}$$

On retrouve évidemment la même difficulté que pour la résistivité en ce qui concerne l'amplitude de l'effet, mais on aurait une indication intéressante si le pouvoir thermoélectrique d'un AuFe avait tendance à croître dans ces conditions. Cette mesure remplacerait peut-être avantageusement la mesure de résistivité mais elle n'apporterait pas une preuve complémentaire, les variations des deux grandeurs dépendant des relations de Onsager.

Nous comprenons bien que ces mesures éventuelles, pour intéressantes qu'elles soient, ne nous permettaient pas de dépasser le stade qualitatif. Ceci serait également valable pour tout effet galvanomagnétique qu'on viendrait à envisager.

Les mesures magnétiques nous semblent donc les seules à retenir, tout simplement parce qu'elles sont liées directement à ce qui nous intéresse, l'apparition du magnétisme, et parce que ce sont pour nous les plus fines.

Mais jusqu'où pousser nos investigations ?

Il faut descendre plus bas en température. Notre gamme de mesure ne nous permet pas de définir les températures d'ordre  $T_M$  avec une précision suffisante : on l'a vu pour l'alliage  $\text{AuTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,0034}$ , l'accroissement de  $T_M$  témoigne d'un accroissement du nombre de paires magnétiques et il faudrait faire avec  $\text{AuTiFe}$  ou autre alliage ternaire équivalent, les mesures qui ont été faites sur  $\text{AuFe}$ . C'est dire qu'il nous faut user d'une autre technique et faire nos mesures de susceptibilité au SQUID avec un cryostat à dilution. Avant d'aller plus loin, notons que cette technique permet de mesurer des décrements et nécessite des mesures annexes pour fixer les valeurs absolues et que nous devrions toujours faire des mesures à haute température pour déterminer avec soin la susceptibilité de la matrice.

Il faut aussi pousser nos mesures un peu plus haut en champ magnétique. Il serait particulièrement intéressant d'étudier en détail une courbe d'aimantation à une température bien stable de l'ordre de 10 mK en se donnant une distribution des températures de Kondo des paires magnétiques, distribution qu'il est possible de déduire des mesures de susceptibilité initiale.

Résumons-nous. Les oscillations de densité de charge de Friedel modifient bien la densité d'états locale et contribuent à faire apparaître un moment magnétique sur certaines impuretés. Cette affirmation n'est possible qu'après de minutieuses vérifications sur des alliages très dilués aux caractéristiques métallurgiques bien définies car l'effet est du second ordre devant les autres interactions. C'est une des raisons pour lesquelles ces résultats

n'ont pas encore été publiés. On pourrait affiner les preuves expérimentales au prix d'un travail de bénédictins : les appareils de mesure appropriés existent à présent au laboratoire, les bénédictins aussi et nul doute qu'ils n'aient la foi mais ne convient-il pas d'orienter leurs méditations sur d'autres points du dogme ?

Nous avons dégagé les grandes lignes d'une voie possible. Il nous restait à trouver une solution de compromis. Puisque l'effet existe, il est de caractère général : on doit pouvoir le mettre en évidence sur n'importe quel système. Il est de faible amplitude et a pu être négligé sur les multiples alliages dilués étudiés jusqu' alors : cherchons une matrice non magnétique facilement reproductible susceptible de présenter un effet en présence d'une concentration de fer de l'ordre de 100 ppm pour ne pas rencontrer les problèmes liés aux alliages extrêmement dilués. Il faut éliminer les inconvénients liés aux incertitudes sur les concentrations réelles : effectuons des mesures simplifiées sur un grand nombre d'échantillons peu coûteux. Ces considérations nous ont amenés à nous intéresser, après bien d'autres, à la matrice CuCo.

VI - APPENDICE I - EFFET DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS  
SUR LA DISTRIBUTION DES INTERACTIONS ENTRE MOMENTS LOCALISES

Cette note expose sommairement un travail de Souletie (4) étendu par Larsen (16) au cas des verres de spin.

Selon les hypothèses de Klein et Brout (2), dans un alliage dilué où deux spins  $S_i$  et  $S_j$  sont liés par une interaction de type RKKY et où le site  $i$  est pris comme origine, on distingue deux régions délimitées par un rayon de corrélation  $R_c = 0,514 c^{-\frac{1}{3}} d$  où  $c$  est la concentration en impuretés et  $d$  le paramètre de maille du réseau cristallin.

Pour  $r_{ij} < R_c$  les spins sont fortement corrélés et leur orientation relative est un effet de proches voisins prenant en compte la structure cristallographique de la matrice.

Pour  $r_{ij} > R_c$  on peut s'en tenir à la forme générale de l'interaction et raisonner sur un modèle liquide (voir l'appendice I de la 2ème partie).

On se propose de calculer à température nulle la distribution  $P(H)$  du champ effectif en  $i$  créée par l'ensemble des spins  $S_j$ . On distinguera le champ  $H_1$  créé en  $i$  pour  $r_{ij} < R_c$  du champ  $H_2$  créé en  $i$  pour  $r_{ij} > R_c$  et on admettra que  $H_1$  et  $H_2$  sont deux variables indépendantes.

On montre aisément que  $P(H_2)$  est une gaussienne de largeur  $\sigma_0$ .

$$P(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0}} \exp - \frac{H^2}{2\sigma_0^2} \text{ où } \sigma_0 = \frac{7,85 \gamma c}{(k_F d)^3}$$

$\gamma$  étant le module de l'interaction RKKY.

Si en  $j$  à distance  $r_{ij} < R_c$  la probabilité de trouver un

spin  $S_j$  est  $p_j$  et si le champ créé en  $i$  est  $H_j \approx \frac{\gamma}{r_{ij}^3}$  la distribution des champs  $H_j$  est

$$\sum_j p_j H_j = \sum_j p_j \delta(H - H_j)$$

D'après la relation de convolution  $\delta(H - H_j) * P(H) = P(H - H_j)$  la distribution globale due à l'ensemble des spins est alors

$$P(H) = \sum_j p_j P(H - H_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0}} \sum_j p_j \exp - \frac{(H - H_j)^2}{2\sigma_0^2} \quad (1)$$

C'est une distribution gaussienne de même largeur  $\sigma_0$ , chaque couple  $p_j, H_j$  étant bien déterminé en fonction de la structure cristallographique.

Dans le cas d'un verre de spins, en suivant Fischer (17), Sherrington et Southern (18) qui s'appuient sur le modèle d'Edwards et Anderson (15), le raisonnement précédent n'est pas modifié et on obtient toujours une distribution gaussienne dont la largeur est liée à la température  $T_M$  du maximum de susceptibilité :

$$k_B T_M = \frac{1}{12} \left[ (2S+1)^4 - 1 \right]^{1/2} \left\{ \sum_j \sigma_{ij}^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{avec } \sigma_{ij} = \frac{9\eta S^2 (2\ell+1)^2}{2\epsilon_F (2k_F r_{ij})^3} = \frac{A}{r_{ij}^3} \quad (3) \quad \text{pour } r_{ij} > R_c$$

Posons  $\sigma_0^2 = \langle \sum_j \sigma_{ij}^2 \rangle^{1/2}$  et passons à la limite continue

$$\sigma_0^2 = A^2 \frac{c}{V} \int_{R_c}^{\infty} \frac{4\pi R^2 dR}{R^6} = \frac{A^2}{R_c^3} \quad (4)$$

où  $V = \frac{d^3}{4}$  pour un cubique faces centrées et  $\frac{V}{c} = \frac{4}{3} \pi R_c^3$ .

Si on prend pour  $R_c$  la valeur de Klein et Brout on obtient

$$\sigma'_0 = \frac{A}{(0,514)^3 d^3} c,$$

c'est-à-dire que la distribution  $P(H)$  à  $T_M$  est toujours une gaussienne de largeur proportionnelle à  $c$  et que l'influence du libre parcours moyen peut être traitée formellement de la même façon que dans le cas envisagé par Souletie.

Supposons avec de Gennes (11) que l'effet du libre parcours moyen se traduise sur l'interaction  $ij$  par le facteur d'atténuation  $\exp - \frac{r_{ij}}{\Lambda}$ . On aura alors une nouvelle largeur

$$\sigma_{ij}^* = \frac{A}{3} \exp - \frac{r_{ij}}{\Lambda} \quad (5)$$

et on posera  $\sigma'_0 = \langle \sum_j \frac{A^2}{6 r_{ij}} e^{-2r_{ij}/\Lambda} \rangle^{1/2}$ . On obtiendra en passant

comme précédemment à la limite continue :

$$\sigma'^2 = A^2 \frac{c}{V} \int_{R_c}^{\infty} 4\pi \exp - \frac{2R}{\Lambda} \frac{dR}{R^4} = 3 \frac{A^2}{R_c} \int_{R_c}^{\infty} \frac{R_c}{R^4} \exp(-\frac{2R_c}{\Lambda} \frac{R}{R_c}) d \frac{R}{R_c}$$

$$\sigma'^2 = \sigma'_0{}^2 \cdot 3 \int_1^{\infty} \exp(-\frac{2R_c}{\Lambda} t) \frac{dt}{t^4}$$

où 
$$\sigma'(\frac{R_c}{\Lambda}) = \sigma'_0 \sqrt{3E_4(\frac{2R_c}{\Lambda})}$$

en posant  $E_4(\frac{2R_c}{\Lambda}) = \int_1^{\infty} \exp(-\frac{2R_c}{\Lambda} t) \frac{dt}{t^4}$ .

Ce résultat avait été obtenu par Dreyfus et Souletie par une méthode légèrement différente et pour une température nulle.

Pour un libre parcours moyen  $\Lambda$  la distribution  $P(H)$  est donc une gaussienne de largeur  $\sigma'(\frac{R_c}{\Lambda})$  définie par la relation (6). Cette largeur est toujours proportionnelle à  $c$ .

Si l'on reprend l'expression I.1  $\chi = 2P(H)2S\mu_B N_0 c$  posant  $cP(H) = f(\frac{R_c}{\Lambda})$  la susceptibilité d'un alliage à  $T_M$  pour  $\Lambda$  donné s'écrit :

$$\chi_M = 4S\mu_B N_0 f(\frac{R_c}{\Lambda})$$

et par suite

$$\frac{\chi(\frac{R_c}{\Lambda})}{\chi(0)} = \frac{f(\frac{R_c}{\Lambda})}{f(0)}$$

Le calcul numérique du rapport  $\frac{f(\frac{R_c}{\Lambda})}{f(0)}$  a été effectué point par point par Souletie et Brochier (4) et utilisé directement sur la figure V.4.

VII - BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 - W. MARSHALL, Phys. Rev. 118, 1519 (1960).
- 2 - M.W. KLEIN and R. BROUT, Phys. Rev. 132, 2412 (1963) ;  
M.W. KLEIN, Phys. Rev. 136, 1156 (1964).
- 3 - B. DREYFUS, J. SOULETIE, R. TOURNIER et L. WEIL, C.R.A.S., 259  
4266 (1964).
- 4 - J. SOULETIE, Thèse Université de Grenoble (1968) et références  
incluses.
- 5 - J.P. PERRIER et J.L. THOLENCE, Journal de Physique (supplément)  
C.4 163 (1974).
- 6 - J.L. THOLENCE, Thèse Université de Grenoble (1972) et références  
incluses.
- 7 - W.G. HENRY, Phys. Rev. 88, 561 (1952).
- 8 - J.H. Van VLECK, Physica 69, 177 (1973).
- 9 - C.M. HURD, J. Phys. Chem. Solids 28, 1345 (1967).
- 10 - J. FRIEDEL, J. Phys. Rad. 23, 692 (1962).
- 11 - P.G. De GENNES, J. Phys. Radium 23, 630 (1962).
- 12 - E. VOGT and D. GERSTENBERG, Ann. Phys. (7) 4, 145 (1959).
- 13 - O. BETHOUX, J.A. CARREAGA, B. DREYFUS, K. GOBRECHT, J. SOULETIE,  
R. TOURNIER, J.J. VEYSSIE, L. WEIL, Low Temp. Phys. 10, 4 290  
(1966).
- 14 - J. SOULETIE, J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Low Temp. Phys. 11,  
1263 (1968).
- 15 - S.F. EDWARDS et P.W. ANDERSON, J. Phys. F 5, 965 (1975).
- 16 - U. LARSEN, Solid State Commun. 22, 311 (1977).
- 17 - K.H. FISCHER, Phys. Rev. Lett. 34, 1438 (1975).
- 18 - D. SHERRINGTON et B.W. SOUTHERN, J. Phys. F5, L49 (1975).
- 19 - K. MATHO, M.T. BEAL-MONOD, J. Phys. F 4, 848 (1974).
- 20 - G. FROSSATI, J.L. THOLENCE, D. THOULOZE, R. TOURNIER,  
L.T. 14 proceedings, Helsinki 370 (1975), Physica 84B, 33  
(1976).



DEUXIEME PARTIE

AUTRE ASPECT DE L'INFLUENCE DE LA VARIATION  
DE DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES SUR L'APPARITION DU MAGNETISME.  
PROPRIETES DE L'ALLIAGE DILUE CUIVRE COBALT FER.



## C H A P I T R E I

### GENERALITES - RAPPELS DE RESULTATS ANTERIEURS

#### I - CHOIX DU SYSTEME $\text{CuCoFe}$

Pour mettre en évidence un effet de faible amplitude, comme on a pu s'en convaincre en étudiant les systèmes  $\text{AuRuFe}$  et  $\text{AuTiFe}$ , il nous a paru nécessaire de pouvoir jouer sur le rapport des concentrations  $c$  et  $x$  des deux solutés, c'est-à-dire, traiter un grand nombre d'échantillons. De simples raisons d'économie suggéraient de substituer le cuivre à l'or.

Nous avons été gêné, on s'en souvient, par les incertitudes sur les concentrations réelles de chaque échantillon et le fait d'augmenter leur nombre permettait d'espérer obtenir des résultats plus systématiques.

Le système  $\text{CuFe}$  était bien connu au laboratoire à la suite des travaux de J.L. Tholence (1,2) et le fer dans le cuivre se dose facilement.

Il restait à trouver une impureté non magnétique qui se dissolvent aisément dans le cuivre. Notre choix s'est porté sur le cobalt.

Choix surprenant à première vue, compte tenu de la parenté du cobalt et du fer, mais justifié par la connaissance des conditions dans lesquelles le cobalt porte un moment magnétique (3) et par une étude partielle qui avait été conduite sur l'alliage  $\text{AuCoFe}$  (4,5). Par ailleurs, l'étude de la préprécipitation du cobalt dans le cuivre avait été abordée conjointement par B. Tissier (6) et J.P. Perrier (7) et nous nous appuierons sur leurs résultats.

Augmentant le nombre d'échantillons, nous nous limiterons aux mesures magnétiques significatives : aimantation isotherme à 1,3 K et susceptibilité initiale de 0,05 à 0,6 K.

II - LE SYSTEME CuFe

C'est le système de référence : l'adjonction de cobalt ne doit modifier que les propriétés de la matrice de cuivre, énergie de cohésion et densité des états électroniques. Les propriétés que nous rappelons ont été établies par J.L. Tholence (1).

Les courbes d'aimantation isotherme à 1,3 K pour une concentration  $x$  de fer telle que  $0 < x \leq 2.10^{-4}$  présentent une partie rectiligne au-delà du champ  $H_0 = 60$  kG (figure I.1).

La pente finale des courbes est proportionnelle à la concentration  $x$  : elle traduit des effets à une impureté (figure I.2).

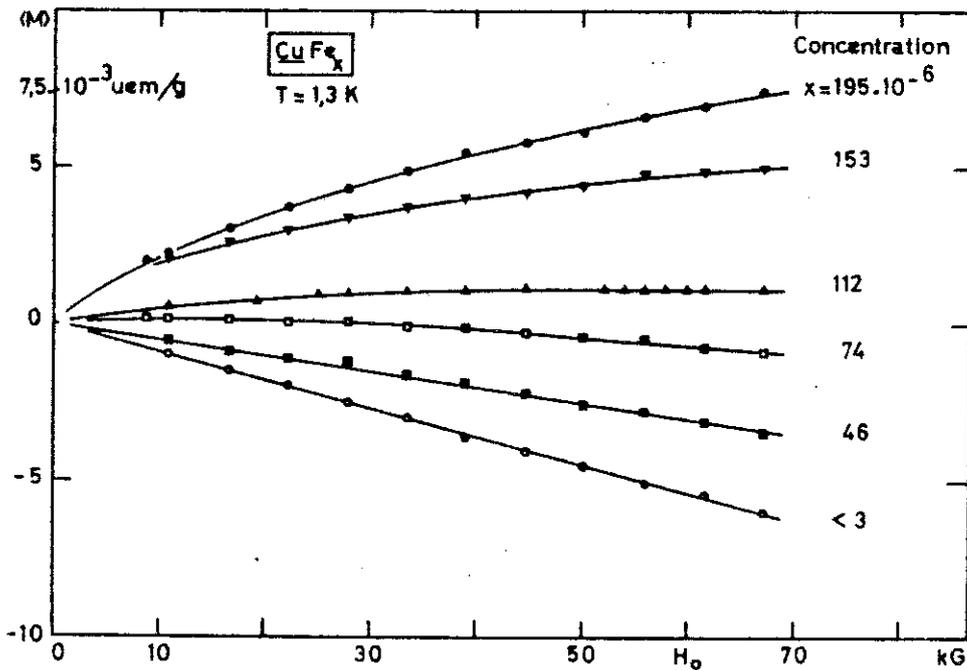


Figure I.1 : Aimantation isotherme d'une série d'alliages  $\text{CuFe}_x$   $0 < x \leq 2.10^{-4}$ . Les concentrations indiquées sont les concentrations atomiques analysées (d'après Tholence).

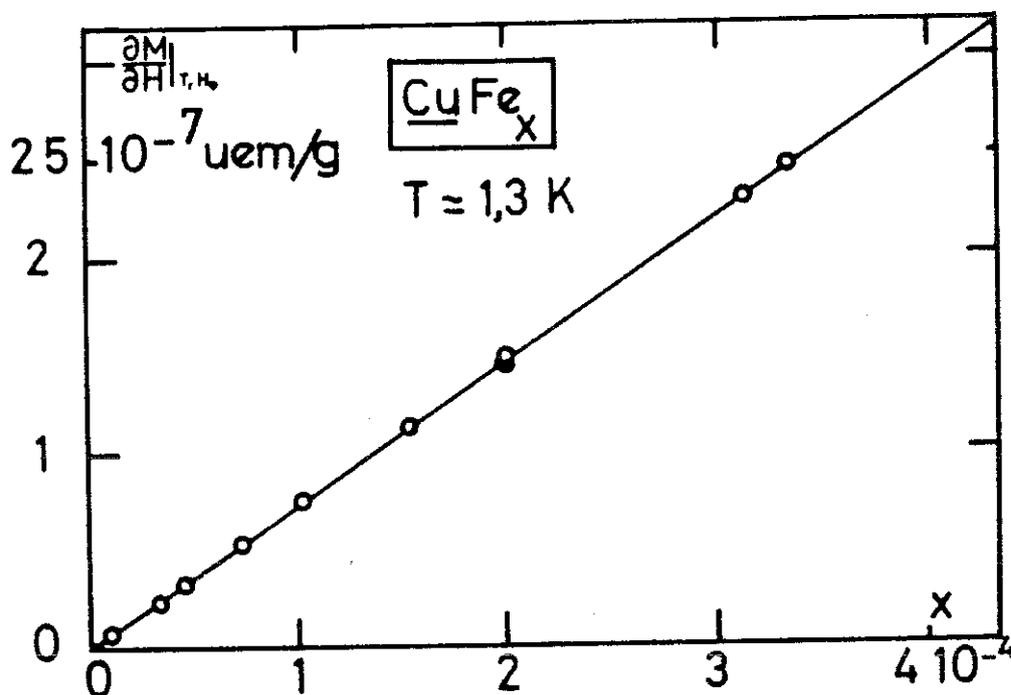


Figure I.2 : La pente finale des alliages  $\text{CuFe}_x$  (d'après Tholence).

$$\chi_f = \lim_{H \rightarrow \infty} \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_T = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{T, H_0} = 8,0 \cdot 10^{-4} x \text{ uem/g}$$

est proportionnelle à la concentration  $x$ . La pente finale permettra de mesurer les concentrations de fer avec une meilleure précision que par analyse spectroscopique.

L'aimantation du fer dans le cuivre comporte deux termes, l'un proportionnel à la concentration  $x$ , l'autre à  $x^2$

$$M(H, T) = M_1(H, T)x + M_2(H, T)x^2$$

Le premier traduit un effet à une impureté, le second l'effet d'interaction entre paires de fer : il se sature dans un champ de l'ordre de 60 kG.

On retrouvera la même décomposition pour la susceptibilité initiale

$$\chi(T)_{H=0} = \chi_1(T)x + \chi_2(T)x^2$$

L'étude de  $\frac{1}{x} M(H) = f(x)$  pour chaque température permet d'exprimer  $\chi_1 = C_1/T + \theta_1$  ou susceptibilité de l'impureté isolée dont la température caractéristique est  $\theta_1 = 28,5 \pm 1,5$  K et le moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_B$  correspondant au spin effectif  $S' = 1,27$ .

On en déduit également  $\chi_2 = \frac{C_2}{T + \theta_2}$  avec  $0 < \theta_2 < 5$  K.

Bien que la détermination de  $\chi_2$  soit assez délicate, la largeur de l'intervalle de définition de  $\theta_2$  n'est pas due à l'imprécision des mesures, mais elle traduit le fait que le comportement des paires magnétiques ne peut être interprété par une simple loi de Curie-Weiss. La même remarque peut être faite pour les impuretés isolées. Les températures caractéristiques des singulets et des paires sont distribuées autour des valeurs centrales  $\theta_1$  et  $\theta_2$  avec une largeur plus grande pour les secondes car l'énergie d'interaction des paires témoigne à la fois d'un effet de proximité et d'un couplage indirect.

L'aimantation à saturation du fer suit la loi phénoménologique  $\sigma_s = 4,5x(1+10^4x)$  uem/g. On retrouve encore un terme quadratique provenant des paires magnétiques.

En donnant au spin effectif la signification que nous avons rappelée à propos du système AuFe, Tholence et Tournier (1) supposent que dans un alliage de concentration  $x$  où la concentration des paires magnétiques est  $c$ , celles-ci ont un spin effectif  $S''$  et suivent une loi de Brillouin, vérifiée pour la même valeur de  $S''$  dans les limites haute et basse température. On peut alors exprimer simultanément la constante de Curie des paires :

$$C_2 = \left(\frac{N_A}{M}\right) \left(\frac{cS''(S''+1)g^2\mu_B^2}{3k}\right) = 10,2 x^2 \text{ (uem/g)}$$

et l'aimantation à saturation :

$$\sigma_2 = \frac{N_A}{M} cS''g\mu_B = 6,1 \cdot 10^4 x^2 \text{ (uem/g)}$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro  
M est la masse molaire de l'alliage.

On en déduit :

$$s'' = 2,7 \pm 0,1 \approx 2s' \text{ et } c = 130 \text{ x}^2$$

La valeur du spin effectif de la paire suggère un couplage ferromagnétique fort, mais comme ce couplage a un caractère oscillant dans l'espace réel, on est amené à admettre que le couplage ferro et antiferromagnétique est également probable, c'est-à-dire qu'on obtient en tout  $260x^2$  paires; les paires antiferromagnétiques ont un spin effectif total nul dans l'hypothèse d'un couplage fort.

Les atomes de fer formant ces paires sont au nombre de  $520x^2$ , c'est-à-dire qu'un de ces atomes doit s'apparier avec un des atomes de fer occupant l'un des 520 sites voisins. On se reportera à l'appendice I pour constater que les 19 premières couches sont concernées, c'est-à-dire que ces 520 sites se trouvent à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c = d\sqrt{20} = 11,4 \text{ \AA}$ .

Observons que ce résultat est cohérent avec le modèle de corrélation de Klein et Brout. Le rayon critique  $R_c = 0,514x^{-1/3}$  a pour lequel  $\langle \mu_i \mu_j \rangle = 0$  correspond à la valeur  $xz = 0,71$ . A  $z = 520$  correspondent  $x = 1,37 \cdot 10^{-3}$  et  $R_c = 16,7 \text{ \AA}$  : on est donc bien dans la région de corrélations fortes.

Deux conséquences intéressantes doivent être signalées :

- les interactions donnant lieu à un couplage antiferromagnétique ont une amplitude supérieure à  $\mu_B H_c$ ,  $H_c = 60 \text{ kOe}$ . Il en résulte que la valeur de l'aimantation à saturation mesurée est due seulement aux paires ferromagnétiques.

- Les mesures de chaleur spécifique, qui traduisent une mise en ordre sont sensibles aux deux modes de couplage.

Dans le modèle de Tholence et Tournier, deux systèmes constitués l'un de  $4N$  impuretés de spin effectif  $S'$ , l'autre de  $N$  paires ferromagnétiques de spin effectif  $2S'$  et de  $N$  paires antiferromagnétiques de spin effectif nul ont des constantes de Curie voisines et respectivement proportionnelles à  $4S'(S'+1)$  et  $2S'(2S'+1)$ .

Si un atome de fer s'apparie à un autre atome se trouvant dans l'une des 19 couches concentriques, la nature du couplage dépendra vraisemblablement de la distance. A faible distance on aura, soit un effet de proximité, soit un couplage de Blandin-Friedel, et à plus grande distance un couplage indirect de RKKY. A la nature du couplage on peut associer sans doute son énergie caractéristique  $k_B \theta$ . Il est difficile d'admettre qu'un atome isolé, non magnétique, de température caractéristique  $\theta_1 \sim 29$  K va brusquement passer en s'accouplant à l'état magnétique de température caractéristique  $\theta_2$  pratiquement nulle. On songe plutôt à une répartition de ces températures dans le domaine (0-29 K), ce qui revient à considérer des paires presque magnétiques et magnétiques. Cette idée est confortée par des mesures de susceptibilité initiale à très basse température ( $T \sim 10^{-3}$  K). En supposant que les atomes conservent le même spin effectif, le nombre de paires magnétiques déduit de la constante de Curie (1,8) est compris pour des concentrations variant de  $10^{-4}$  à  $3,5 \cdot 10^{-4}$  entre  $56x^2$  et  $70x^2$ , soit la moitié de la concentration en paires obtenue à plus haute température. Cela signifie qu'une égale proportion de paires presque magnétiques a une température caractéristique comprise entre 0,1 K et 29 K.

### III - LE SYSTEME $CuCo$

#### 1 - Propriétés microscopiques

Dans le tableau de Blandin (9) le cobalt isolé dans le cuivre est proche de la condition d'existence d'un moment magnétique, aussi cet alliage a-t-il suscité un vif intérêt (10-13).

A partir de la théorie des fluctuations de spin (14), Blandin et Tournier (3) ont proposé le modèle suivant :

(i) Un cobalt isolé ne porte pas de moment magnétique à basse température. Sa température de fluctuation  $T_{sf1} \approx 530$  K et sa susceptibilité est indépendante de la température.

(ii) Une paire d'atomes en position de premiers voisins a une température de fluctuation  $T_{sf2} \approx 30$  K. Elle n'est pas magnétique à basse température mais sa susceptibilité est de l'ordre de 20 fois la susceptibilité de l'atome isolé.

(iii) Les atomes appartenant à un groupe de 3 atomes proches voisins au moins portent un moment magnétique que l'on peut prendre égal au moment du cobalt massif, soit  $1,7 \mu_B$ . Ces atomes ont un couplage ferromagnétique et la température de fluctuation  $T_{sf3} \approx 0,1$  K. La susceptibilité suit une loi de Curie.

Aussi peut-on envisager la description des propriétés magnétiques d'un alliage CuCo désordonné à  $T < T_{sf2}$  et traiter raisonnablement le spin effectif comme un bon spin.

On se reportera à l'appendice II (expressions 1, 2, 5, 8 dans lesquelles on fera  $x = 0$ ) pour calculer le nombre d'atomes  $N_i$  parmi  $N$  appartenant à des groupes de  $i = 1, 2, 3, 4$  atomes.

$$\begin{aligned} N_1 &= Nc(1-c)^{12} & N_2 &= 12Nc^2(1-c)^{18} \\ N_3 &= 3Nc^3 f(0,c) & N_4 &= 4Nc^4 \psi(0,c) \end{aligned}$$

Dans ces conditions la susceptibilité de l'alliage désordonné s'écrit

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 c + \chi_2 c^2 + \frac{C_3}{T}$$

où  $\chi_0, \chi_1, \chi_2$  sont des constantes et

$$C_3 = \frac{g^2 \mu_B^2}{3k} \left[ 3S(3S+1) \frac{N_3}{3} + 4S(4S+1) \frac{N_4}{4} + O(S, c) \right]$$

expression en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur AuCo (4) et dans la limite diluée avec CuCo.

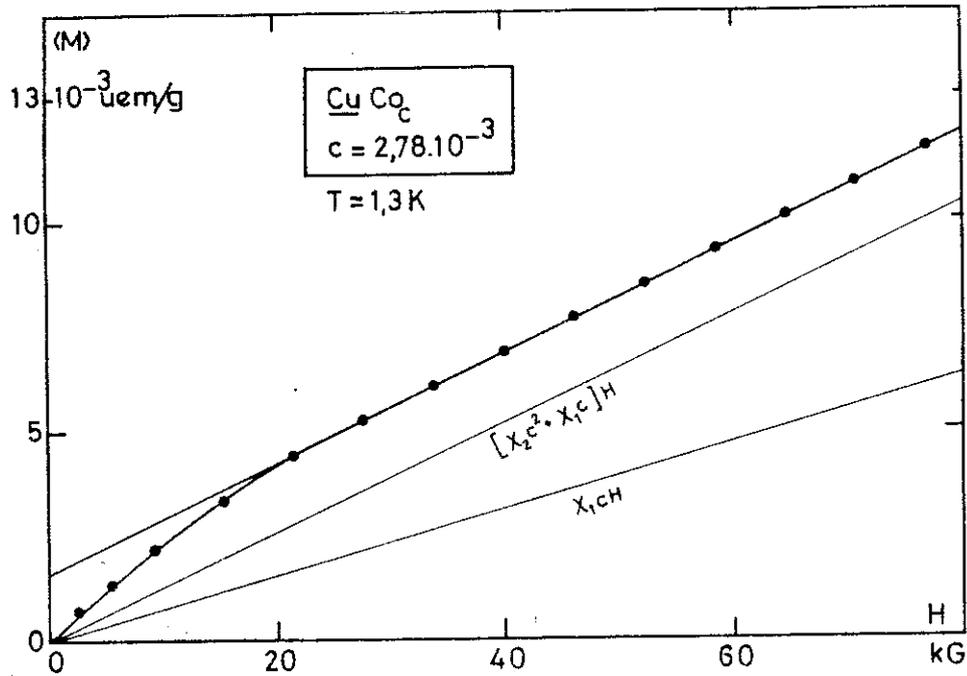


Figure I.3 : Aimantation isotherme d'un alliage  $\text{CuCo}$  (d'après B. Tissier), Pour les concentrations  $c < 5.10^{-3}$  on retrouve les caractéristiques du modèle de Blandin et Tournier avec une majoration de  $N_3$  et  $N_4$ .

2 - Propriétés macroscopiques

En assimilant les alliages très dilués à des solutions parfaites, le potentiel chimique -ou énergie libre par atome- du solvant et du soluté est fonction de la concentration atomique  $c$  du soluté : le potentiel chimique du solvant est :

$$\mu_1(c) = \mu_1(0) + ckT$$

où  $\mu_1(0)$  est le potentiel chimique du solvant pur ; il tient compte de son énergie de cohésion.

Le potentiel chimique du soluté est :

$$\mu_2(c) = \xi_2(c) + kT \text{Log}c$$

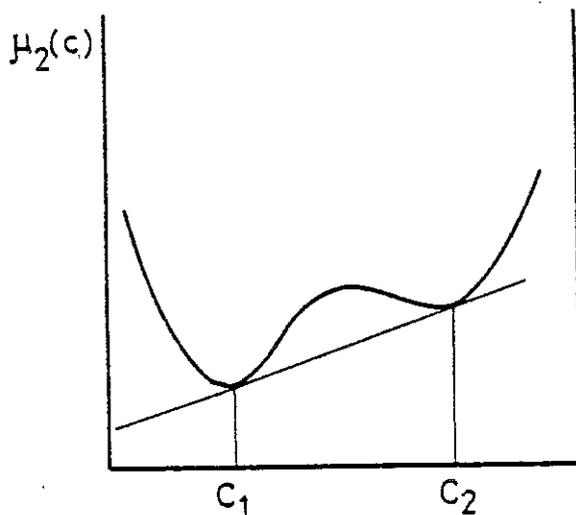
$\xi_2(c)$  est l'énergie de cohésion de l'atome de soluté au solvant; elle dépend à la fois de la nature du soluté et de celle du solvant.

Dès qu'intervient une interaction  $K(c)$  entre atomes de soluté  $\mu_2(c)$  est modifié. Dans le cas le plus simple d'une interaction entre premiers voisins :

$$\mu_2(c) = \xi_2(c) + A(1-c) + kT \text{Log}c$$

A est le potentiel d'interaction.

L'alliage peut alors être assimilé à une solution dite régulière.



Lorsque l'équilibre entre phases est réalisé, le potentiel chimique a la forme ci-contre. On note que l'équilibre obtenu pour  $c_1 < c < c_2$  est métastable : ce sera l'origine de la préprécipitation observée dans les alliages CuCo.

Les auteurs qui ont étudié ce phénomène ont souligné la nécessité d'une trempe extrêmement rapide pour obtenir une solution solide

exempte de précipité. Tournier (13) observe par exemple une précipitation de cobalt ferromagnétique à partir de  $c = 3.10^{-2}$  sur des échantillons recuits pendant plusieurs jours à  $950^\circ\text{C}$  et trempés dans un courant d'hydrogène. Tissier (6) décèle la préprécipitation à partir de  $c_1 = 5.10^{-3}$  qui est la limite du domaine de métastabilité. Cependant le minimum relatif de  $\mu_2(c)$  est assez plat pour permettre à la solution d'être encore en état métastable en deçà de  $c_1$ .

Dans un alliage de concentration moyenne  $c < c_1$  il peut se produire de forts gradients de concentration et certaines régions peuvent atteindre la concentration critique. Chacun de ces îlots est alors en équilibre métastable et va évoluer vers la configuration d'énergie libre minimale où apparaît le précipité : l'évolution passe par une série d'états métastables d'énergie de plus en plus basse. On obtient alors des zones de Guinier-Preston de type I (16) qui sont des régions de concentration en cobalt accrue, où les atomes peuvent être en position interstitielle dans le réseau. L'énergie d'activation de ces zones est la plus faible des autres configurations possibles et la vitesse de décroissance de l'énergie libre est maximale pendant leur formation : elles se produisent donc en premier. Elles évoluent ensuite vers une autre sorte de zone de Guinier-Preston dite de type II, à l'énergie d'activation légèrement supérieure dans lesquelles on peut déceler de petits amas d'atomes. La vitesse de formation des zones de type II est plus faible que celle des zones de type I. Tissier a montré que l'étude de l'évolution de la susceptibilité de l'alliage était un moyen très fin de mettre ces transformations en évidence.

Tissier s'est attaché à définir les traitements thermiques permettant d'obtenir la solution la plus désordonnée. On observe en effet que le nombre de triplets dans un alliage brut de coulée s'écarte sensiblement de celui qu'on attend d'une solution désordonnée :  $166 c^3$  au lieu de  $50 c^3$ .

Après le traitement thermique suivant (17)

- recuit à  $950^\circ\text{C}$  pendant 3 heures
- recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 24 heures
- trempe à l'eau

le nombre de triplets est ramené à  $97c^3$ .

Perrier a repris l'analyse en concentration de CuCo et a étudié la dynamique de la ségrégation. Il constate la validité du modèle de

Blandin-Tournier en admettant que le nombre de triplets est  $73 c^3$  et que chaque atome de cobalt magnétique porte un moment effectif de  $1,7 \mu_B$ , en accord avec les mesures de chaleur spécifique hyperfine faites sur AuCo (5). Ce sont les données que nous adopterons par la suite.

#### IV - CHOIX, PREPARATION, ANALYSE DES ECHANTILLONS, TECHNIQUES DE MESURES

##### 1 - Choix des concentrations

Nous nous sommes placé au-dessous de la concentration limite  $c$  et nous avons adopté les concentrations de cobalt :

$$c = 10^{-3} ; 2.10^{-3} ; 3.10^{-3} ; 4.10^{-3}.$$

Pour chacune de ces concentrations et de façon à avoir un rapport  $c/x$  assez grand, nous avons pris les concentrations de fer :

$$x = 0 ; 5.10^{-5} ; 10^{-4} ; 2.10^{-4}.$$

Pour la concentration  $c = 2.10^{-3}$  nous avons ajouté  $x = 1,5.10^{-4}$  soit un ensemble de 17 échantillons auquel nous avons adjoint un échantillon à la concentration limite  $c = 5.10^{-3}$  ;  $x = 2.10^{-4}$ . Pour la concentration  $c = 0$  nous avons pris les mesures de Tholence.

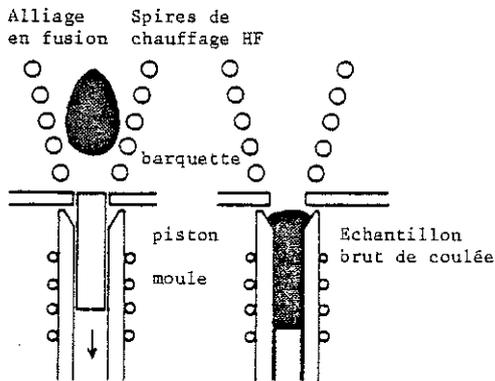
Pour la concentration  $x = 0$  nous avons utilisé d'une part les échantillons et les mesures de Tissier et d'autre part nos propres échantillons et nos propres mesures.

Notre étude s'appuie donc au total sur les mesures effectuées sur 22 échantillons que nous symboliserons par CuCo<sub>c</sub>Fe<sub>x</sub>.

##### 2 - Préparation

Les échantillons sont élaborés au four à induction (18). Pour chaque concentration  $c$  de cobalt on prépare un alliage-mère CuCo<sub>c</sub>, de

concentration  $c'$  légèrement supérieure à la concentration  $c$ .

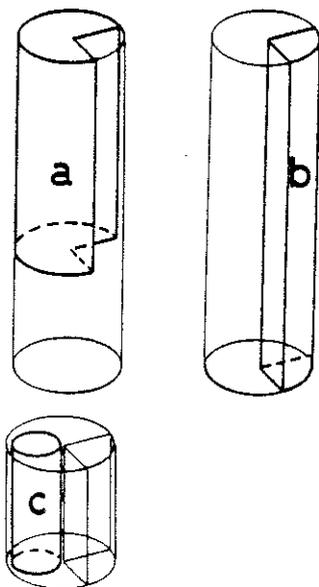


L'alliage-mère est amené lentement à la fusion sous une pression de  $10^{-5}$  Torr. Cette fusion est maintenue pendant deux minutes à la puissance maximale. On laisse refroidir, on retourne l'échantillon et on le soumet à une deuxième fusion sous des conditions analogues à la première. On coule ensuite l'alliage dans un moule refroidi à l'eau.

Après partage du lingot d'alliage-mère, on ajoute les quantités de cuivre et de fer nécessaires à l'obtention de la composition nominale et on effectue une 3ème fusion, suivie d'une coulée et d'une trempe.

Après amputation de la partie en excès, l'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 7 mm et de longueur 20 mm environ.

Le cylindre est alors partagé en trois.



On extrait d'abord un quartier (b) qui, avant d'être destiné à l'analyse chimique est laminé, tréfilé jusqu'à obtenir un fil de diamètre 0,28 mm de longueur 3 m environ dont on conserve 80 cm pour effectuer des mesures de résistivité. Cette portion de fil subit 2 recuits successifs de 3 heures à  $950^{\circ}\text{C}$  puis à  $650^{\circ}\text{C}$ . Elle est ensuite conservée dans l'azote liquide. La partie d'échantillon amputée du quartier (b) est de nouveau sectionnée.

La partie (a) recuite et trempée, servira aux mesures d'aimantation isotherme et aux mesures de susceptibilité entre 0,05 et 4,2 K. On taille ensuite dans la partie (c) un cylindre de diamètre

3 mm et de longueur 6 mm qui, recuit et trempé, sera utilisé pour des mesures de susceptibilité entre 0,005 K et 1,2 K dans un réfrigérateur à dilution.

L'élaboration, le façonnage, les traitements thermiques sont réalisés par le service de métallurgie du laboratoire.

### 3 - Analyse

L'analyse des échantillons est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. Cette technique destructive requiert environ 2 g d'échantillon, soit un quartier. Pour améliorer la précision des mesures magnétiques il est souhaitable d'opérer sur le cylindre tout entier, c'est-à-dire qu'on a tendance à le débiter le plus tard possible dans l'éventualité d'avoir à refaire certaines mesures. Or on s'aperçoit en dépouillant les résultats expérimentaux que la composition réelle s'écarte de la composition nominale et qu'il est indispensable de procéder rapidement à une analyse.

Un premier résultat peut être obtenu par l'analyse de la partie excédentaire, celle qui surmonte le cylindre lors de la coulée. On part alors des hypothèses suivantes :

- la composition de la masse totale de l'alliage est conforme à la composition nominale (les calculs et les pesées sont corrects),
- l'évaporation du cobalt et du fer est négligeable.

Soit  $m_0$  la masse d'un alliage de concentrations nominales  $c_0$  et  $x_0$  en cobalt et en fer. Les masses, mesurées à la microbalance, sont déterminées avec une précision  $\Delta m/m \sim 10^{-5}$ .

La masse  $m_0$  est partagé en deux :

- un échantillon de masse  $m_1$ , de concentrations pondérales  $c_1$  et  $x_1$  que l'on veut déterminer indirectement.
- un résidu de masse  $m_2$  de concentrations pondérales  $c_2$  et  $x_2$  données par analyse spectroscopique avec une précision  $\Delta c_2$  et  $\Delta x_2$ . En

écrivait les conditions de conservation de la masse de l'alliage et de la masse de chacun des solutés on obtient l'écart relatif à la concentration nominale de chaque soluté dans l'échantillon

$$\frac{\delta c_o}{c_o} = \frac{c_1 - c_o}{c_o} \approx \frac{c_o - c_2}{c_o} \frac{m_2}{m_1} \quad \frac{\delta x_o}{x_o} = \frac{x_1 - x_o}{x_o} \approx \frac{x_o - x_2}{x_o} \frac{m_2}{m_1}$$

$$\Delta c_1 \approx \left[ \Delta c_2 + |c_o - c_2| 2 \cdot \frac{\Delta m_1}{m_2} \right] \frac{m_2}{m_1} \approx \Delta c_2 \frac{m_2}{m_1}$$

$$\Delta x_1 \approx \left[ \Delta x_2 + |x_o - x_2| 2 \cdot \frac{\Delta m_1}{m_2} \right] \frac{m_2}{m_1} \approx \Delta x_2 \frac{m_2}{m_1}$$

Si  $M_1 = 58,93$      $M_2 = 55,85$      $M_3 = 63,54$  sont les masses molaires du cobalt, du fer et du cuivre et si  $c'_1$  et  $x'_1$  sont les concentrations atomiques du cobalt et du fer on a :

$$c'_1 = \frac{c_1}{\alpha(1-c_1-x_1)+c_1+\beta x_1} \quad x'_1 = \frac{x_1}{\alpha(1-c_1-x_1)+c_1+\beta x_1}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{M_1}{M_3}, \quad \beta = \frac{M_1}{M_2}$$

et par suite :

$$\frac{\Delta c'_1}{c'_1} \approx \frac{\Delta c_1}{c_1} + 2 \left[ \Delta c_1 + \Delta x_1 \right] \approx \frac{m_2}{m_1} \left[ \left( 2 + \frac{1}{c_o} \right) \Delta c_2 + 2 \Delta x_2 \right]$$

$$\frac{\Delta x'_1}{x'_1} \approx \frac{\Delta x_1}{x_1} + 2 \left[ \Delta c_1 + \Delta x_1 \right] \approx \frac{m_2}{m_1} \left[ \left( 2 + \frac{1}{x_o} \right) \Delta x_2 + 2 \Delta c_2 \right]$$

On donne à titre d'exemple les résultats obtenus par cette méthode sur l'échantillon MA 1012  $c = 10^{-3}$   $x = 5 \cdot 10^{-5}$ . Les concentrations indiquées en ppm sont pondérales.

$c_0$	$x_0$	$m_1$	$m_2$	$c_2$	$x_2$	$c_1$	$x_1$
927,6	43,9	7,21083 g	3,0686 g	959±15	43±1	914±15	44±1

Aux concentrations pondérales  $c_1$  et  $x_1$  correspondent les concentrations atomiques  $(983 \pm 17)10^{-6}$  et  $(50 \pm 2)10^{-6}$ . Les concentrations pondérales obtenues par analyse directe des fils sont systématiquement inférieures aux valeurs précédentes. Elles figurent dans le même tableau sous la rubrique "fils". On se souvient que ces fils sont obtenus à partir d'un quartier d'échantillon.

Il ne restait plus qu'à sacrifier les échantillons eux-mêmes une fois les mesures magnétiques terminées. C'est ce que nous avons fait et le résultat des analyses figure dans le tableau sous la rubrique "échantillons". On remarque que les résultats sont compatibles non pas avec celle des fils mais avec la détermination indirecte.

La discordance observée entre les mesures directes nous laisse perplexe. Les opérations de laminage et de tréfilage se font à froid et on ne peut craindre que l'un des constituants disparaisse par évaporation comme cela peut se produire à l'élaboration. Tout au plus peut-on envisager une contamination en fer mais certainement pas un apport important de cuivre diminuant à ce point la concentration des solutés.

Aussi la mesure de résistivité des fils peut-elle donner une indication intéressante. La mesure en a été faite à l'ambiante et à 4,2 K.

Tableau I.1. Analyses des échantillons  
Les concentrations données en p.p.m sont pondérales

Référence Echantillon	Résidu		Echantillon		Fil		Nominales	
	c	x	c	x	c	x	c	x
1012	914±15	44±1	932±19	44±1	884±4	38±2	928	44
997	922±19	89±2	926±19	86±1	868±4	77±4	"	88
1008	924±24	181±2	911±19	171±1	859±4	153±8	"	176
995	1859±54	42±5	1827±37	43±1	1782±8	36±2	1855	44
1010	1839±19	90±2	1878±37	87±1	1787±8	73±4	"	88
1011	1845±27	132±2	1867±37	122±1	1797±8	110±6	"	132
996	1853±23	164±5	1877±37	168±1	1789±8	137±7	"	176
1005	2729±34	39±2	2757±55	42±1	2734±17	38±2	2783	44
1006	2731±28	88±1	2756±55	89±1	2702±16	73±4	"	88
1007	2737±28	179±2	2752±55	166±1	2737±18	142±7	"	176
1027			3698±74	43±1	3534±17	37±2	3711	44
1028			3613±74	86±1	3544±19	74±4	"	88
1029			3693±74	166±1	3539±19	136±7	"	176
998			4710±94	169±1	4469±18	128±7	4661	174

#### 4 - Résistivité

Nous nous sommes limité à la mesure de la résistivité résiduelle à 4,2 K et à la résistivité au voisinage de 300 K.

La résistivité résiduelle pouvait nous servir d'élément de comparaison avec les résultats obtenus par analyse chimique des échantillons et le rapport des résistivités nous renseigner sur d'éventuelles anomalies.

Après qu'un nouveau cycle thermique ait été appliqué aux échantillons filiformes, les mesures ont été effectuées par F. Lapierre, dont les résultats sont indiqués dans le tableau I.2.

En ce qui concerne les résistivités résiduelles on obtient une expression bilinéaire  $\rho = 970 x + 584 c$   $\mu\Omega.cm$  vérifiée à mieux de 4 % près pour les 22 échantillons. Les écarts à la linéarité sont trop faibles pour permettre de mieux préciser les concentrations réelles en impuretés. Nous nous en tiendrons donc, faute de mieux, aux concentrations nominales.

Les valeurs trouvées : 5,84  $\mu\Omega.cm/\%Co$  et 9,7  $\mu\Omega.cm/\%Fe$  concordent avec la valeur proposée par Christenson et al. (27) et Loegel, soit 6,1  $\mu\Omega.cm/\%Co$  qui avait été retenue par Tissier et la valeur proposée par F. Lapierre : 10,75  $\mu\Omega.cm/\%Fe$ . Nos échantillons ne présentent donc à cet égard aucune anomalie de résistivité. C'est bien ce que confirme l'étude du rapport  $\frac{R_{300}}{R_{4.2}}$  qui est représenté figure I.5. On observe sur le tableau I.2 que  $\rho_{4.2} \sim c$  et que  $R_{300} = cte$  pour  $c$  donné. Dans ces conditions

$$\frac{1}{\rho_{4.2}} \sim \frac{R_{300} - R_{4.2}}{R_{4.2}} \sim \frac{R_{300}}{R_{4.2}} \sim \frac{1}{c}$$

c'est-à-dire qu'on a une allure approximativement hyperbolique sur la figure I.5a et que les courbes sont pratiquement confondues.

Pour une valeur de  $c$  donnée, les concentrations  $x \ll c$  n'apportent alors qu'une faible correction au rapport  $\frac{R_{300}}{R_{4.2}}$  : on a alors une

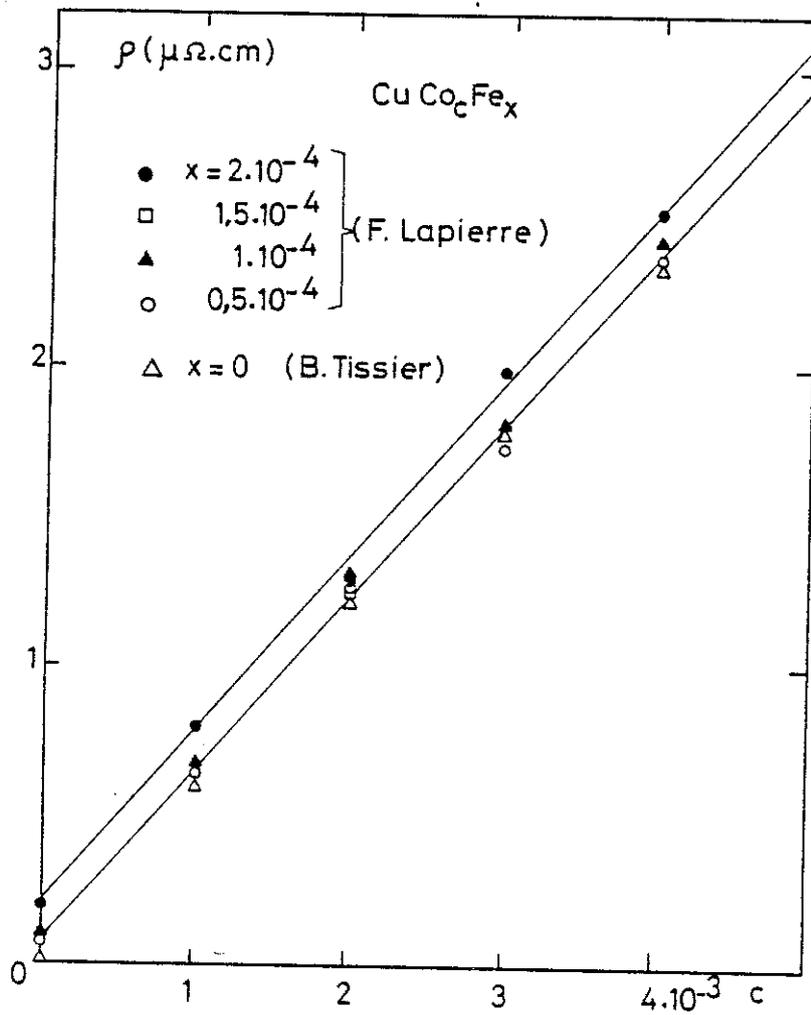


Figure I.4  
Résistivité résiduelle à 4,2 K des alliages  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$   
en fonction de la concentration nominale de cobalt.

Tableau I.2

Echantillon			T (K)	R ( $\Omega$ )	( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{300}/R_{4,2}$
ref.	c	x				
1012	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	298,5	0,16725	2,4093	3,616
			4,21	0,046255	0,6663	
995	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	298,5	0,25458	2,9867	2,384
			4,21	0,1067866	1,2528	
1005	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	273,0	0,31863	3,51184	1,949
			4,21	0,16350	1,80205	
1027	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	299,0	0,38080	4,1889	1,729
			4,22	0,220157	2,4218	
997	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	299,0	0,22066	2,20605	3,428
			4,22	0,064365	0,6435	
1010	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	299,0	0,27866	3,01170	2,334
			4,22	0,1193842	1,2903	
1006	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	300,0	0,31411	3,3541	1,9386
			4,2	0,16203	1,73018	
1026	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	300,0	0,37144	3,4975	1,71621
			4,2	0,21643	2,03792	
1011	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	300,0	0,270150	2,78534	2,27495
			4,2	0,11875	1,22435	
1008	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	302,0	0,24696	2,4445	3,0712
			4,2	0,11875	1,22435	
996	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	302,0	0,22888	2,84548	2,23058
			4,2	0,10261	1,27567	
1007	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	302,0	0,35769	3,73999	1,88186
			4,2	0,1900725	1,98739	
1029	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	300,0	0,35318	4,24735	1,68317
			4,2	0,20983	2,52340	
998	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	300,0	0,40724	4,7645	1,5460
			4,2	0,263415	3,0818	

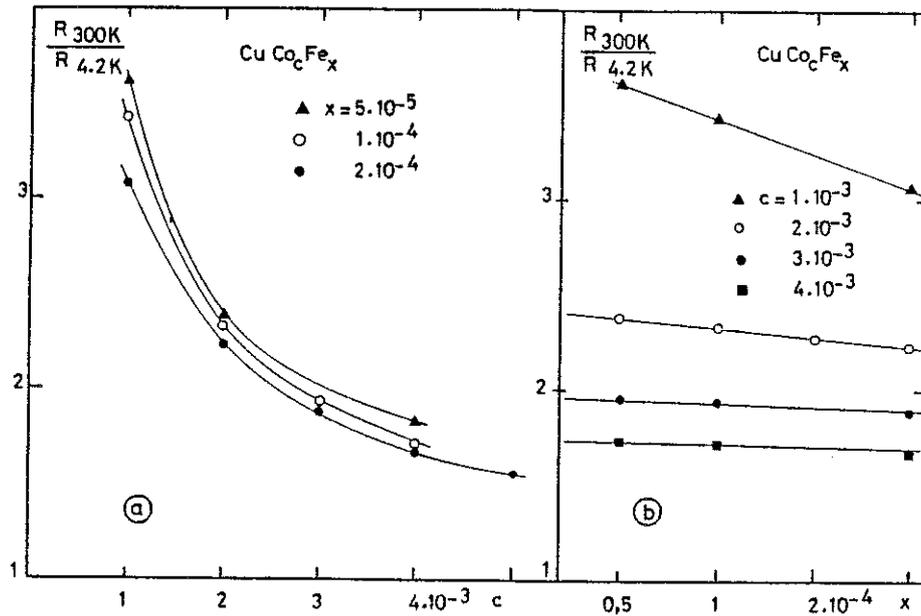


Figure I.5

Rapport de résistivité  $R_{300}/R_{4.2}$  pour les alliages  $\text{CuCoFe}_x$   
 a) en fonction de la concentration nominale de cobalt b)  
 en fonction de la concentration nominale de fer.

bonne approximation linéaire.

L'interaction Fe-Co n'apparaît pas à travers ces mesures de résistivité.

### 5 - Techniques de mesure

Nous effectuons deux types de mesures magnétiques.

- Aimantation isotherme à 1,3 K entre 0 et 90 kG.

- Susceptibilité initiale entre 0,005 K et 4,2 K pour laquelle nous utiliserons trois techniques différentes en fonction du domaine de température :

- . entre 1,3 et 4,2 K            Mesure dans un champ compris entre 300 et 1000 gauss sous pression réduite du bain d'hélium.
- . entre 0,05 et 1,3 K        Mesure dans un champ inférieur à 160 gauss par désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique.
- . entre 0,005 et 0,5 K        Mesure en très faible champ avec un SQUID dans la chambre d'un réfrigérateur à dilution.

a) Mesures d'aimantation isotherme

L'appareil a été décrit par Tissier (6). Pour la mesure à 1,3 K, l'équipage mobile est remplacé par une simple tige de nylon à l'extrémité de laquelle on fixe le cylindre porte-échantillon. Le champ produit par une bobine supraconductrice a une homogénéité relative  $\Delta H/H = 10^{-3}$  dans le volume offert à l'échantillon. On utilise la méthode d'extraction. L'aimantation est mesurée au moyen d'un voltmètre intégrateur avec une résolution de  $7 \cdot 10^{-7}$  uem et une précision moyenne de  $0,3 \times 6,662 \cdot 10^{-5}$  uem.

Pour chaque valeur du champ de mesure la bobine est mise en court-circuit : il faut alors attendre la stabilisation des vortex du matériau supraconducteur et le retour du système à la température d'équilibre. Chaque point expérimental est obtenu par une série de mesures, une dizaine en général, telles que l'écart quadratique moyen soit de l'ordre de grandeur du bruit de fond du voltmètre intégrateur.

b - Susceptibilité initiale entre 1,3 K et 4,2 K

Cette susceptibilité est mesurée avec l'appareil précédent. La température du bain d'hélium est abaissée progressivement par pompage. On fixe la température en réglant la vitesse de pompage et on déduit sa valeur de la mesure de la pression de vapeur saturante d'hélium. La stabilité de la pression est de  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr. La pression est mesurée à  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr près, ce qui correspond à une mesure de T à  $10^{-2}$  K près.

On construit d'abord une courbe M(H) à 4,2 K pour déterminer le domaine  $[0, H_1]$  de linéarité et on opère ensuite dans un champ tel que  $\mu_B H/kT$  soit constant, c'est-à-dire qu'entre 4,2 et  $T_\lambda$  on conserve un champ fixe  $H_2 \approx H_1 \frac{T_\lambda}{T_1} \approx \frac{H_1}{2}$ , en vérifiant pour quelques unes de ces tempé-

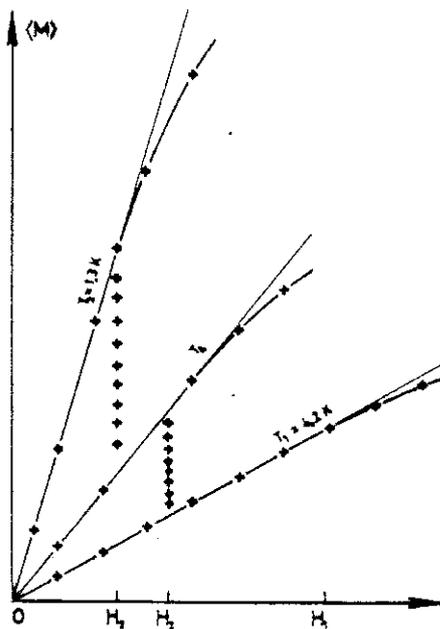
ratures qu'il ne subsiste pas d'aimantation rémanente. On construit ensuite une nouvelle courbe à  $T_\lambda$  et entre  $T_\lambda$  et 1,3 K on opère comme plus haut à champ constant

$$H_3 \approx H_2 \frac{T_2}{T_\lambda}$$

La susceptibilité est exprimée sous forme

$$\chi = \chi_0 + \frac{T}{C + \theta_1}$$

et les paramètres  $\chi_0$ , C et  $\theta_1$  sont calculés par une méthode de moindres carrés.



c - Susceptibilité initiale entre 0,05 et 1,2 K

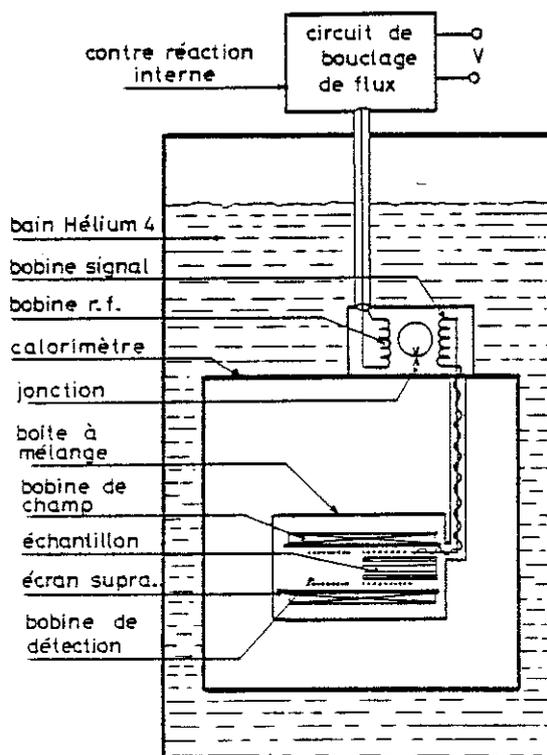
On utilise la méthode décrite dans la lère partie. On donnera quelques précisions complémentaires au chapitre III section II.

d - Susceptibilité entre 0,005 et 0,5 K

Les mesures ont été faites dans l'appareil décrit par Frossati (19) afin de mesurer les températures d'ordre des échantillons de faible concentration.

L'échantillon de diamètre 3 mm et de longueur 6 mm est placé dans la boîte à mélange d'un réfrigérateur à dilution.

La variation d'aimantation est mesurée avec un magnétomètre supraconducteur à effet Josephson (SQUID). La détection est effectuée par deux bobines astatiques dont l'une contient l'échantillon. La variation de flux est transmise au magnétomètre par un transformateur et le système électronique associé au magnétomètre fournit une tension  $\Delta V \propto \Delta \phi \propto \Delta M$ . Comme le SQUID ne mesure que des variations de flux, on obtient les valeurs absolues de l'aimantation en ajustant les variations  $\Delta M$  pour les températures comprises entre 0,05 et 0,5 K à la courbe de susceptibilité obtenue par désaimantation adiabatique.



(d'après J.M. Mignot)



C H A P I T R E   I I

AIMANTATION ISOTHERME

I - ALLIAGES BRUTS DE COULEE

Les mesures d'aimantation isotherme à  $T = 1,3$  K sont représentées figure I.1 pour les diverses concentrations étudiées. On remarque une saturation pour une valeur de champ inférieure à  $H_0$  qui était caractéristique des CuFe.

Si  $\sigma_s$  est l'aimantation à saturation de l'échantillon et  $\chi_f$  la pente finale, l'aimantation pour  $H > 40$  kG peut s'écrire

$$\langle M \rangle = \sigma_s + \chi_f H$$

On a représenté à titre d'exemple sur la figure I.2 l'aimantation  $\langle \Delta M \rangle$  du fer dans une matrice CuCo<sub>c</sub>. Pour chaque valeur de  $H \langle \Delta M \rangle$  est la différence entre l'aimantation de l'alliage CuCo<sub>c</sub>Fe<sub>x</sub> et de l'alliage CuCo<sub>c</sub> de même concentration en cobalt.

Si  $\Delta\sigma_s = \sigma_s(x) - \sigma_s(0)$  est l'aimantation à saturation en fer et  $\Delta\chi_f$  la pente de  $\Delta\langle M \rangle$  pour  $H > 40$  kG on peut encore écrire :

$$\Delta\langle M \rangle = \Delta\sigma_s + \Delta\chi_f H$$

Les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons sont reportés sur le tableau I.1.

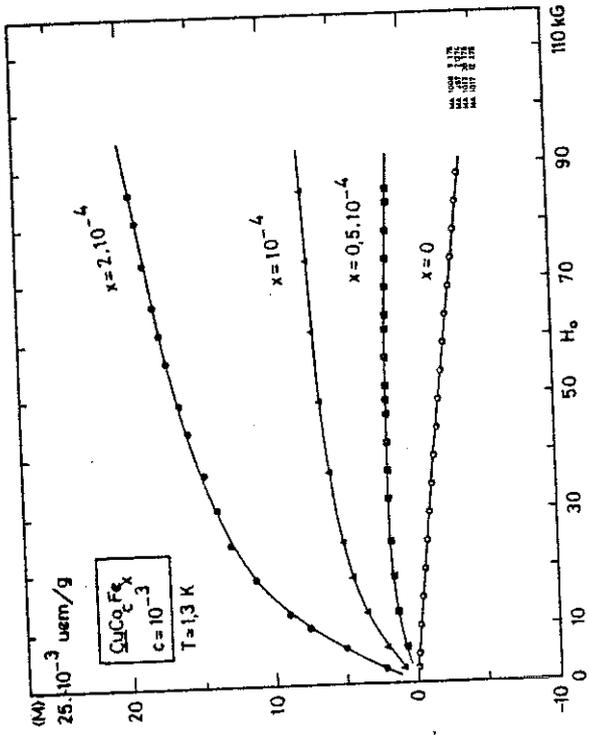
Sur ce tableau on remarque que la valeur de  $\Delta\sigma_s$  obtenue en traçant  $\Delta\langle M \rangle$  point par point est inférieure à la valeur donnée par la relation  $\sigma_s(x) = \sigma_s(0) + \Delta\sigma_s(x)$ .

Tableau I.1

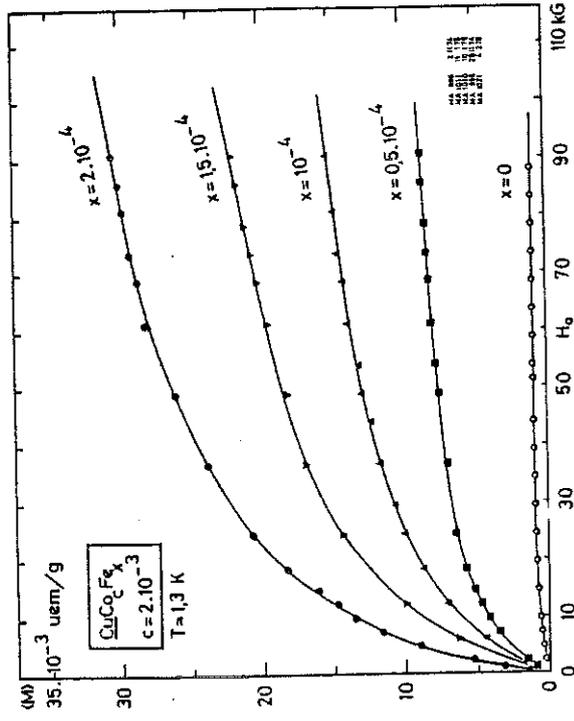
Echantillon		$\Delta\sigma_s$	$\sigma_s$	$\frac{\partial M}{\partial H}  _{T, H_0}$	$\Delta\chi_f$	T	$H_{max}$
cobalt c	fer x	$10^{-3}$ uem/g	$10^{-3}$ uem/g	$10^{-8}$ uem/g	$10^{-8}$ uem/g	K	k Gauss
* 0	* $3 \cdot 10^{-6}$	$0 \pm_{-0}^{0,1}$	$0,26 \pm 0,1$	$-8,9 \pm 0,1$	0,	$1,30 \pm 0,02$	64,0
0	46	$0,31 \pm 0,14$	$0,31 \pm 0,10$	$-5,8 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,02$	64,0
0	112	$1,07 \pm 0,10$	$1,4 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,02$	64,0
0	195	$2,59 \pm 0,15$	$2,95 \pm 0,15$	$6,4 \pm 0,1$	$15,3 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,02$	64,0
** $1 \cdot 10^{-3}$	** 0	$0,37 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,05$	$-4,78 \pm 0,05$	0,	$1,32 \pm 0,01$	88,0
1,	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \pm 0,15$	$2,64 \pm 0,05$	$-1,62 \pm 0,05$	$3,48 \pm 0,15$	$1,32 \pm 0,01$	
1,	1,	$5,0 \pm 0,2$	$5,52 \pm 0,15$	$2,73 \pm 0,15$	$7,4 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,01$	
1,	2,	$12,5 \pm 0,2$	$13,53 \pm 0,05$	$8,4 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,2$	$1,34 \pm 0,01$	
2,	0,	$0,90 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,05$	$-0,019 \pm 0,002$	0,		88,0
2,	0,5	$5,3 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$1,33 \pm 0,01$	
2,	1,	$9,2 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	$1,33 \pm 0,01$	
2,	1,5	$13,6 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,1$	$12,75 \pm 0,15$	$8,50 \pm 0,15$	$1,33 \pm 0,01$	
2,	2,	$20,1 \pm 0,2$	$24,7 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,3$	$1,40 \pm 0,02$	
3,	0,	$3,96 \pm 0,05$	$3,96 \pm 0,05$	$6,06 \pm 0,05$	0,		88,0
3,	0,5	$4,0 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,01$	
3,	1,	$10,3 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,01$	
3,	2,	$23,7 \pm 0,2$	$29,2 \pm 0,1$	$18,8 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,01$	
4,	0,						84,0
4,	0,5	$6,4 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,1$	$16,11 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,2$	$1,31 \pm 0,01$	
4	1	$12,4 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,1$	$18,78 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,2$	$1,21 \pm 0,01$	
4,	2,	$24,3 \pm 0,2$	$30,1 \pm 0,2$	$25,65 \pm 0,05$	$8,4 \pm 0,2$	$1,40 \pm 0,01$	
5,	2,	$61,0 \pm 0,2$	$71,7 \pm 0,2$	$39,0 \pm 0,2$	$14,5 \pm 0,3$	$1,32 \pm 0,02$	

\* Concentration analysée

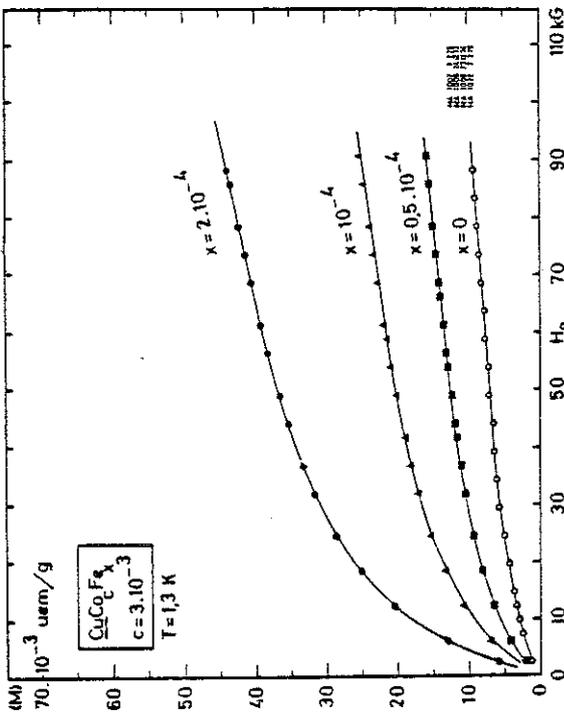
\*\* Concentration nominale



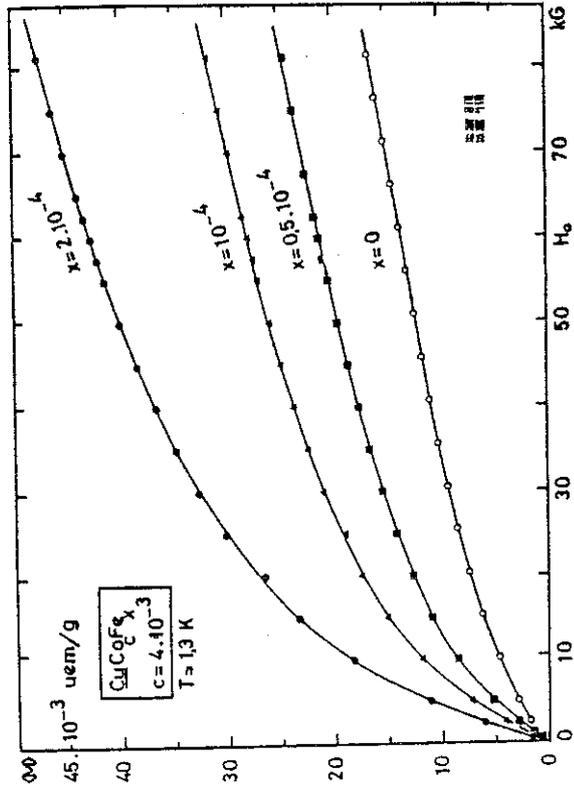
a)



b)



c)



d)

Figure I.1 : Aimantation isotherme des alliages  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$

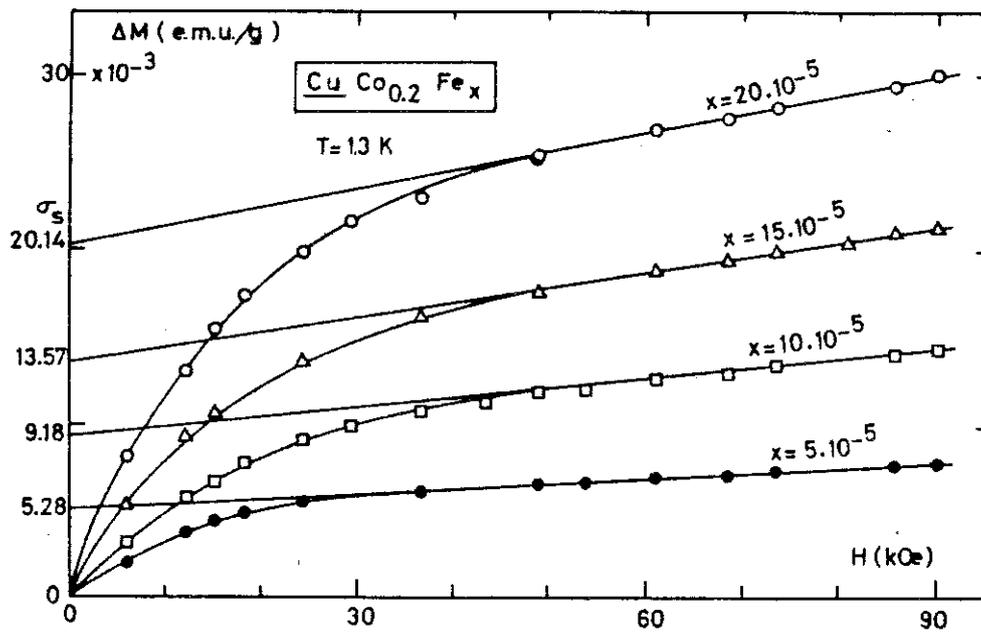


Figure I.2 : Aimantation du fer dans la matrice  $\text{CuCo}_c$   
 $c = 2.10^{-3}$ . L'axe des abscisses correspond à  $x = 0$ .

Pour reprendre la description des  $\text{CuFe}$  et des  $\text{CuCo}$  de façon homogène, écrivons la susceptibilité d'un alliage de cuivre contenant à la fois du cobalt et du fer sous la forme :

$$\chi(x, c) = \chi_{00} + \chi_{10}x + \chi_{01}c + \chi_{11}xc + \dots$$

Ainsi, la courbe d'aimantation d'un  $\text{CuFe}$  sera la somme d'un terme proportionnel au champ

$$(\chi_{00} + \chi_{10}x)H$$

représentant la susceptibilité du cuivre et celle des impuretés isolées et d'un terme traduisant le comportement des paires magnétiques et presque magnétiques qu'on écrira, pour fixer les idées sous la forme d'une pseudo loi de Brillouin  $B_s \left( \frac{H}{T+T_K} \right)$ . On obtiendra alors la courbe du schéma a) figure I.3. D'une façon analogue, la courbe d'aimantation d'un  $\text{CuCo}$  sera la somme de deux termes :

$$(\chi_{00} + \chi_{01}c + \chi_{02}c^2)H \text{ et } B_s \left( \frac{H}{T+T_{K'}} \right)$$

c'est ce qu'indique le schéma b).

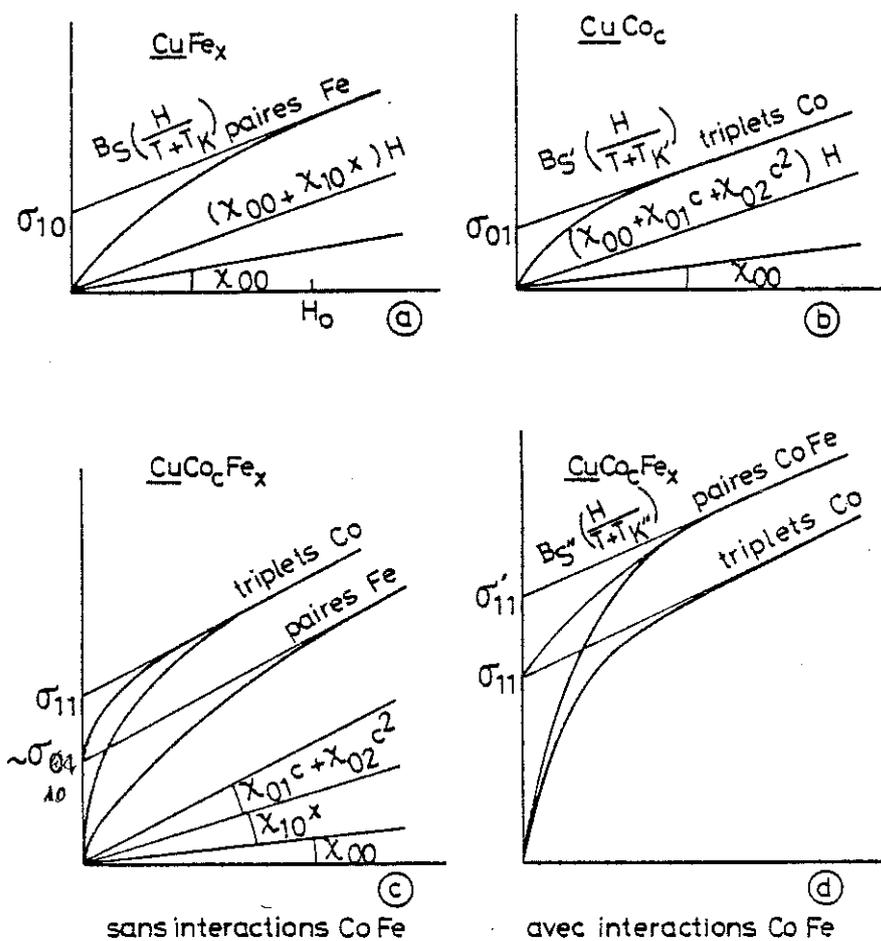


Figure I.3 : Modèles sommaires d'aimantation.  
 a) et b) alliages binaires  $\underline{\text{CuFe}}_x$  et  $\underline{\text{CuCo}}_c$   
 c) alliage ternaire  $\underline{\text{CuCo}}_c \underline{\text{Fe}}_x$ . Modèle linéaire  
 d) alliage ternaire  $\underline{\text{CuCo}}_c \underline{\text{Fe}}_x$  avec interactions Fe-Co.

Si la présence simultanée du fer et du cobalt ne conduit qu'à des effets linéaires, on peut représenter l'alliage par le schéma c). Par contre, si on a une interaction fer-cobalt sa contribution sera représentée schéma d).

Les valeurs numériques du tableau I.1 montrent que la contribution due aux interactions Fe-Co est grande devant celle des paires de fer et des triplets de cobalt.

Une première analyse en concentration des quantités  $\Delta\sigma_s$  et  $\Delta\chi_f$  fait apparaître une proportionnalité à  $cx$  (21)

On peut écrire, pour l'ensemble des échantillons, en faisant apparaître le terme suivant du développement :

$$\Delta\sigma_s = 6,09 \cdot 10^4 cx - 0,78 \cdot 10^7 c^2 x \quad \text{uem/g} \quad (r = 0,82)$$

$$\Delta\chi_f = 0,76cx - 181c^2x \quad \text{uem/g} \quad (r = 0,91)$$

et, pour la susceptibilité dans le champ  $H_o$  à  $T = 1,3$  K

$$\left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H_o, T} = (-9,4 + 7 \cdot 10^4 x + 5,2 \cdot 10^3 c) 10^{-8} \text{ uem/g}$$

comme on peut le déduire de la figure I.6.

Les premières conclusions que l'on peut tirer est qu'il apparaît un terme en  $cx$  prépondérant dans  $\Delta\sigma_s$  et  $\Delta\chi_f$ , ce qui signifie que l'on trouve la trace d'une interaction Fe-Co non seulement dans l'aimantation à saturation mais aussi dans le terme  $\Delta\chi_f$  qui contient la contribution des impuretés non magnétiques. Quant à la pente dans  $H_o$ , elle montre une saturation des isolés tant en fer qu'en cobalt.

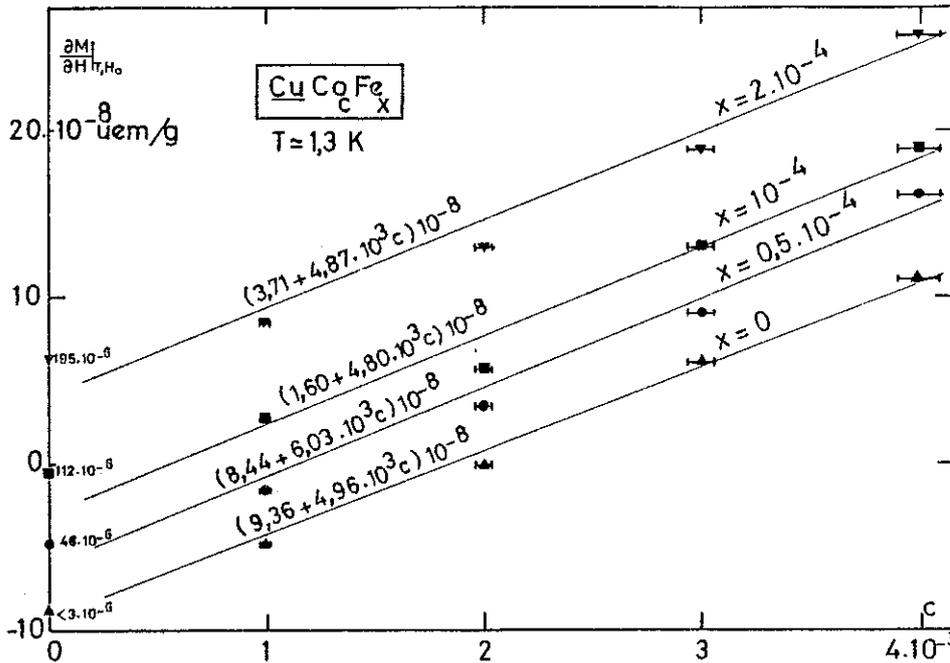


Figure I.6 : Variation de la susceptibilité dans  $H_0 = 60$  kG en fonction de  $c$ . Les valeurs portées sur l'axe des ordonnées sont celles mesurées sur les échantillons  $\text{CuFe}$  dont les concentrations analysées sont indiquées.

Ces résultats, indice intéressant de l'existence d'interactions fortes Fe-Co, doivent être examinés de près.

La seule contribution des paires de fer dans  $\text{CuFe}$  et des triplets de cobalt dans  $\text{CuCo}$  aux propriétés magnétiques a été contestée à plusieurs reprises par Beck et al (20) en raison de la faible solubilité du fer et du cobalt dans le cuivre. Ces auteurs pensent que les propriétés magnétiques des alliages proviennent exclusivement de petits amas ferromagnétiques ou clusters. L'objection est sommaire : n'existe-t-il de magnétisme qu'à l'état massif et le modèle d'Heisenberg n'est-il qu'un leurre ? La réponse expérimentale a été donnée par Tissier et Perrier qui ont montré que des traitements thermiques judicieux permettaient d'obtenir un alliage à peu près désordonné.

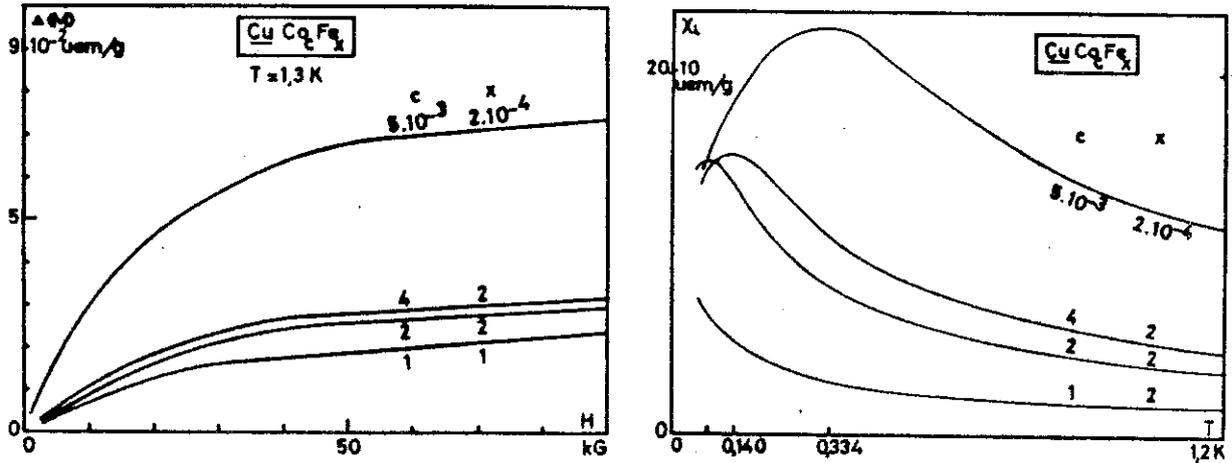


Figure 1.7 : Comparaison des résultats obtenus sur une série d'alliages désordonnés et sur un alliage présentant une préprécipitation ( $c=5.10^{-3}$   $x=2.10^{-4}$ ).

- L'aimantation à saturation du fer dans  $\underline{\text{CuCo}}_{0,5}$  est beaucoup plus importante que pour les autres matrices.
  - La susceptibilité initiale  $\chi_i$ , la température d'ordre  $T_M$  et la susceptibilité correspondante  $\chi_M$  sont plus élevées pour l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,5}\text{Fe}_{0,02}$ .  $T_M$  et  $\chi_M$  s'écartent considérablement de la loi observée pour les autres échantillons.
- La concentration en fer est la même pour tous les échantillons.

Avant de soumettre nos échantillons à ces traitements thermiques nous avons formulé quelques remarques.

La première est que la simple préprécipitation -et nous ne parlons pas d'amas- crée un effet important qui se décèle par les mesures magnétiques : c'est ce que Tissier a mis en évidence et qu'on retrouve par exemple dans les propriétés magnétiques de notre alliage le plus concentré. La figure 1.7 est significative à cet égard.

La seconde s'appuie sur les traitements thermiques que nous avons faits sur deux échantillons de même concentration en cobalt  $c = 3.10^{-3}$ , l'un vierge de fer, l'autre de concentration  $x = 5.10^{-5}$ . Les mesures sont reproduites sur la figure 1.8.

Les courbes (1) et (1') représentent l'aimantation d'échantillons bruts de fusion et trempés.

Les courbes (2) et (2') représentent l'aimantation d'échantillons ayant subi un recuit de 20 jours à l'ambiante.

Les courbes (3) et (3') représentent l'aimantation d'échantillons ayant subi un recuit de 3 heures à 950°C suivi d'une trempe.

La courbe (4) représente l'aimantation d'un échantillon  $\text{CuCo}$  ayant subi un recuit de 3 h à 950°C suivi d'un recuit à 650°C pendant 24 heures et trempé.

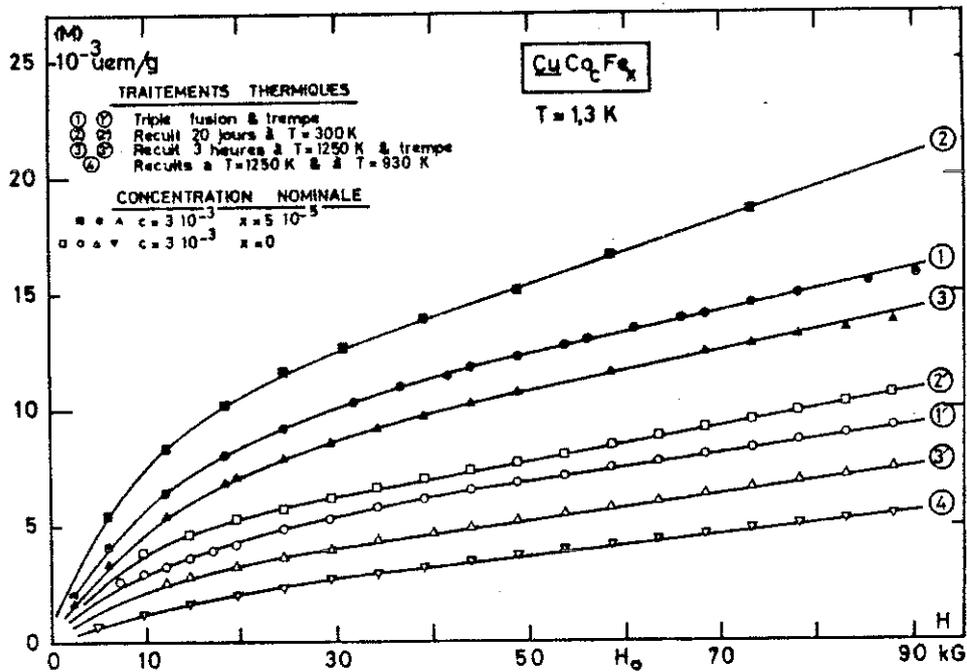


Figure I.8 : Evolution comparée d'un échantillon  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  et de sa matrice à la suite de différents traitements thermiques.

A l'exception de la courbe (2) qui présente peut-être quelques amas, on constate que les autres courbes ont même pente finale (la contribution des impuretés non magnétiques n'évolue pas) et que l'aimantation à saturation varie de 10 % d'un traitement à l'autre, c'est-à-dire qu'on obtient bien un état plus proche du désordre après traitement thermique et que la présence du fer ne modifie pas la répartition des triplets de cobalt.

## II - TRAITEMENTS THERMIQUES

Pour aller au-delà d'une description qualitative il fallait essayer de trouver des développements en concentrations de grandeurs caractéristiques qu'on mettrait sous forme :

$$A(x,c) = A_{00} + A_{10}x + A_{01}c + A_{11}xc + A_{20}x^2 + A_{02}c^2 + \dots$$

ces développements étant rendus possibles par le grand nombre d'échantillons traités.

Or, nous avons vu que l'analyse chimique des échantillons nous donnait au mieux une précision de 1 % et qu'elle ne servait au fond qu'à vérifier le traitement métallurgique : dans ces conditions il était raisonnable de prendre pour concentrations les concentrations nominales, ce que nous ferons désormais sauf à le spécifier.

D'autre part, les alliages de base nous sont bien connus à la suite des travaux de Tholence et Perrier : on peut en effet retenir les valeurs suivantes :

- pour CuFe       $\chi_{Fe} = 0,8 \cdot 10^{-3} x$       uem/g      (Tholence)  
                     $\sigma_{Fe} = 6,1 \cdot 10^4 x^2$

- pour CuCo       $\chi_{Cu} = -7,61 \cdot 10^{-8}$  uem/g      (Perrier)  
                     $\chi_{Co} = 2,031 \cdot 10^{-5} c + 5,659 \cdot 10^{-3} c^2$   
                     $\sigma_{Co} = \frac{N_o}{M} 1.7 \mu_B C_m$        $C_m = c [1 - (1-c)^{12} - 12c(1-c)^{18}]$

Nous avons donc décidé de prendre ces valeurs comme référence, de faire subir à tous nos échantillons le traitement thermique les amenant à l'état de plus grand désordre et de mesurer  $\sigma_s$  et  $\chi_f$  suivant le même mode opératoire que Perrier. Les valeurs caractéristiques obtenues après traitement sont données dans le tableau II.1.

c	x	$\sigma_s$	$\Delta\sigma_s$	$\chi_f$	
$1.10^{-3}$	$0,5.10^{-4}$	$2,3.10^{-3}$	$2,1.10^{-3}$	$-0,9.10^{-8}$	$(0,09 \quad 0,2).10^{-8}$
	1	5,0	4,3	2,0	$-1,0 < \Delta\chi < -0,9$
	2	9,5	7,0	9,0	$-2,2 < \Delta\chi < 2,0$
$2.10^{-3}$	0,5	3,7	3,4	3,2	$\Delta\chi \approx 0,5$
	1	8,4	7,7	6,0	$-0,8 < \Delta\chi < -0,5$
	1,5	13,5	11,9	8,6	$-2,5 < \Delta\chi < 2,1$
	2	15,3	12,7	12,9	$-1,7 < \Delta\chi < -1,4$
$3.10^{-3}$	0,5	6,5	5,7	9,8	$\Delta\chi \approx 2,2$
	1	12,4	11,4	13,1	$1,2 < \Delta\chi < 1,5$
	2	22,2	19,2	17,9	$-2,0 < \Delta\chi < -1,6$
$4.10^{-3}$	0,5	10,7	9,2	15,9	$\Delta\chi \approx 2,3$
	1	16,6	14,7	19,1	$\Delta\chi \approx 1,6$
	2	25,4	21,6	23,0	$-2,6 < \Delta\chi < -2,2$

Tableau II.1 : Les valeurs de  $\sigma_s$  et  $\Delta\sigma_s$  traitées sont celles déterminées à partir de mesures  $s$  faites  $s$  entre 60 et 85 kG. Comparer ces valeurs à celles du tableau I.1.

On constate tout d'abord que  $\Delta\chi_f = \chi_{f(\text{mesuré})} - (\chi_{Cu} + \chi_{Fe} + \chi_{Co})$  oscille autour d'une valeur nulle à la précision des mesures près. Ceci permet d'affirmer que la susceptibilité de Pauli de l'alliage  $\underline{CuCo}_c \underline{Fe}_x$  ne contient pas de terme d'interaction en cx contrairement à ce que laissaient entendre nos premières mesures.

La grandeur intéressante est donc l'aimantation à saturation. Pour la plupart des échantillons, le traitement thermique l'abaisse de 20 % environ, d'une façon tout à fait analogue à celle qu'on a pu observer sur les  $\underline{CuCo}$ .

Pour rendre nos mesures strictement cohérentes à celles de Perrier,

nous avons tenu compte seulement des valeurs obtenues entre 60 et 80 kG et nous avons pris les concentrations les plus probables. Dans ces conditions on obtient les résultats du tableau II.2.

Tableau II.2

$c \times 10^6$	$x \times 10^6$	$\sigma_{Co} + \sigma_{Fe} \times 10^5$	$\sigma_s \text{ mesure} \times 10^5$	$\Delta\sigma \times 10^5$	$\Delta\sigma / \sigma_{Co} + \sigma_{Fe}$
994.6±5	50.2±2	17.55± 1.26	223,9 <sup>+ 3.5</sup> <sub>- 0</sub>	206.3 <sup>+ 4.8</sup> <sub>- 1.3</sub>	11.75
989.6±5	101.2±2	64.62± 2,50	491.3 <sup>+ 4.1</sup> <sub>- 0</sub>	426.7 <sup>+ 6.6</sup> <sub>- 2.5</sub>	6.60
1003.7±5	200.4±3	247.22± 7.37	930.0 <sup>+ 7.5</sup> <sub>- 0</sub>	682.8 <sup>+14.9</sup> <sub>- 7.4</sub>	2.76
2000.1±10	50.1±2	32.87± 1.48	371.4 <sup>+ 1</sup> <sub>- 0</sub>	338.5 <sup>+ 2.5</sup> <sub>- 1.5</sub>	10.30
1999.9±10	99.8±2	78.31± 2.70	828.8 <sup>+ 7.8</sup> <sub>- 0</sub>	750,5 <sup>+10.5</sup> <sub>- 2.7</sub>	9.58
2000.1±10	149.5±3	153.89± 5,73	1315.1 <sup>+16.8</sup> <sub>- 0</sub>	1161.2 <sup>+22.5</sup> <sub>- 5.8</sub>	7.55
1999.4±10	199.3±3	259.83± 7.56	1514.4 <sup>+ 8.9</sup> <sub>- 0</sub>	1254.6 <sup>+16.5</sup> <sub>- 7.6</sub>	4.83
3000.2±15	50.1±2	73.93± 2.09	639.5 <sup>+ 3.0</sup> <sub>- 0</sub>	565.6 <sup>+ 5.1</sup> <sub>- 2.1</sub>	7.65
3000.0±15	100.7±2	120.47± 3.33	1259.0 10	1138.5 13.3	9.45
3000.1±15	199.5±3	301.40± 8.17	2194.8 <sup>+14.5</sup> <sub>- 0</sub>	1893.4 <sup>+22.7</sup> <sub>- 8.2</sub>	6.28
4000.1±20	50.1±2	152.78± 3.26	1070.8± 4.0	918.0± 7.3	6.01
4000.2±20	99.8±2	198.23± 4.47	1664.5± 1.0	1466.3± 5.5	7.40
4000.3±20	200.2±3	381.98± 9.36	2517.8 <sup>+13.6</sup> <sub>- 0</sub>	2135.8 <sup>+23</sup> <sub>- 9.4</sub>	5.59
5023.4±20	198.3±3	509.17±10.42	4140.8±15	3631.7±25.4	7.13

III - DEVELOPPEMENT EN CONCENTRATIONS

Par une double régression linéaire nous avons calculé une expression générale pour  $\Delta\sigma$ .

$$\Delta\sigma \approx 10^4 [4,94 - 6,67.10^3 x - 1,96.10^2 c] cx \text{ uem/g}$$

qui est vérifiée en moyenne à mieux que 5 %. Compte tenu de l'incertitude qui règne sur les paramètres, il semble inutile d'essayer d'affiner ce résultat en poussant plus loin le développement en puissance de  $c$  et de  $x$ .

On constate la prépondérance de l'effet des interactions Fe-Co dans les diverses contributions.

Par contre, on explique plus difficilement dans un modèle simple la contribution négative en  $x^2c$  et  $c^2x$ . On peut cependant évaluer l'ordre de grandeur de chacun des termes de  $\Delta\sigma$ .

Si on raisonne dans un modèle d'Ising en admettant que les atomes de fer et cobalt aient respectivement un spin bien défini  $S_1$  et  $S_2$ , on a  $n_1$  paires ferromagnétiques et  $n_2$  paires antiferromagnétiques, la contribution au moment  $\sigma$  est  $[n_1(S_1+S_2)+n_2(S_2-S_1)]g\mu_B$  pour les paires Fe-Co.

Un triplet formé d'une paire de fer et d'un cobalt provient soit d'une paire ferromagnétique Fe-Co à laquelle s'associe de deux façons différentes un atome de fer soit d'une paire antiferro Fe-Co à laquelle on associe un atome de fer. Si  $n'_1$  et  $n'_2$  sont le nombre de paires ferro et antiferromagnétiques Fe-Co, la contribution des triplets au moment est  $[n'_1(2S_1\pm S_2)+n'_2(2S_1\pm S_2)]g\mu_B$ .

Un triplet formé d'une paire de cobalt et d'un fer provient de paires Fe-Co ferro et antiferromagnétiques auxquelles on associe un atome de fer. Si  $n''_1$  et  $n''_2$  sont le nombre de paires ferro et antiferromagnétiques Fe-Co, la contribution des triplets au moment est :  $2[n''_1(S_1+S_2)-n''_2(S_1-S_2)]g\mu_B$ .

En admettant de plus l'équiprobabilité des paires ferro et antiferromagnétiques Fe-Co,  $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$  ;  $n'_1 = n'_2 = \frac{n'}{2}$  ;  $n''_1 = n''_2 = \frac{n''}{2}$  on obtient les 3 relations :

$$\begin{aligned} nS_1 \frac{N_A}{M} g\mu_B &= 4,94 \cdot 10^4 \text{ cx} \quad \text{uem/g} \quad \text{soit } n = 221 \text{ cx} \\ 2n'S_1 \frac{N_A}{M} g\mu_B &= 6,67 \cdot 10^7 \text{ cx} \quad \text{uem/g} \quad n' = 1,36 \cdot 10^4 \text{ cx}^2 \\ 2n''S_2 \frac{N_A}{M} g\mu_B &= 1,96 \cdot 10^6 \text{ c}^2\text{x} \quad \text{uem/g} \quad n'' = 1,14 \cdot 10^4 \text{ c}^2\text{x} \end{aligned}$$

On a pris pour  $S_1 = 1,27$  et  $S_2 = 0,85$  au lieu de 0,49.

On observe que le nombre de paires Fe-Co est du même ordre de grandeur que le nombre de paires Fe  $\sim 260 x^2$ . Ainsi l'interaction Fe-Co se produit à l'intérieur des 18 couches voisines d'une impureté, dans un rayon  $r_c = d\sqrt{19} = 11,1 \text{ \AA}$ . C'est le même rayon que pour les paires de fer et on est encore dans la région d'interactions fortes de Klein et Brout (avec  $c \gg x$  à  $z = 440$  correspond  $c = 1,61 \cdot 10^{-3}$  et  $R_c = 15,8 \text{ \AA}$ ).

Il ne faut pas trop solliciter ces résultats. L'essentiel est de montrer qu'il s'agit bien de la même forme d'interaction. De plus, que le développement en concentration de  $\Delta\sigma$  soit vérifié pour 14 échantillons montre bien la réalité expérimentale de ce développement, que seule la méconnaissance des concentrations réelles empêche de mieux exploiter.

Il sera cependant utile de comparer les résultats expérimentaux aux résultats obtenus à partir d'une distribution aléatoire des impuretés. Les éléments permettant de calculer cette répartition sont donnés dans l'appendice II.

Comme l'expérience a prouvé que l'aimantation n'était pas due seulement à des atomes en position de proches voisins mais qu'il fallait tenir compte également des paires Fe-Fe et Fe-Co en interaction à longue distance, nous tenterons d'évaluer les diverses contributions magnétiques et d'en déduire notamment le nombre de paires Fe-Co. Ce sera l'objet de l'appendice III.

C H A P I T R E   I I I

SUSCEPTIBILITE INITIALE

Les mesures d'aimantation isotherme à 1,3 K ont permis de préciser la façon dont les impuretés interagissaient. Ces indications seront complétées par des mesures de susceptibilité initiale au voisinage de cette température : ce sera la première partie de ce chapitre. Nous descendrons ensuite en température jusqu'à l'apparition des phénomènes d'ordre pour découvrir les propriétés de verre de spin de notre alliage.

I - SUSCEPTIBILITE INITIALE ENTRE 1,3 ET 4,2 K

Sur le plan expérimental, ce sont les mesures effectuées au cours du passage de la température d'ébullition de  $^4\text{He}$  sous pression normale à la température de vapeur saturante sous pression réduite, permettant d'effectuer les mesures d'aimantation isotherme.

Ces mesures porteront d'une part sur le lot d'échantillons bruts de coulée et d'autre part sur ce même lot ayant subi un traitement thermique.

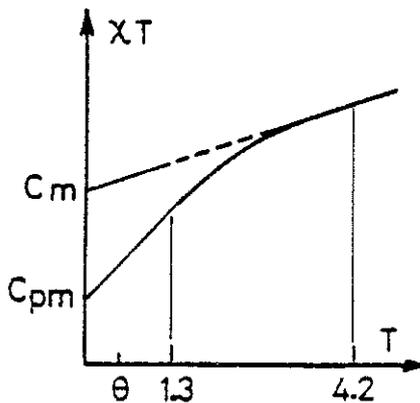
On peut, dans un premier temps, supposer que les impuretés se divisent en impuretés non magnétiques caractérisées par une susceptibilité  $\chi_{nm}$  indépendante de la température et en impuretés magnétiques dont le comportement obéit à une loi de Curie de constante  $C_m$ . C'est certainement une hypothèse sommaire mais elle nous permettra de caractériser facilement l'effet du traitement thermique.

Les constantes  $\chi_{nm}$  et  $C_m$  se déterminent en pratique de deux façons équivalentes :

- soit en linéarisant  $\chi = f\left(\frac{1}{T}\right)$
- soit en linéarisant  $\chi.T = f(T)$ .

Dans l'intervalle [1,3 ; 4,2] on constate que toutes les courbes présentent un écart à la linéarité pour  $T < 2$  K avec une courbure négative, ce qui conduit à penser que le comportement magnétique des impuretés ne se réduit pas à l'alternative la plus simple mais qu'elles passent par une étape intermédiaire caractérisée par une énergie  $k_B\theta$  au voisinage de laquelle on qualifie leur comportement de presque magnétique. Les impuretés obéissent à une loi de type

$$\chi = \chi_{nm} + \frac{C_{pm}}{T+\theta}$$



qui rend bien compte de la courbure de la courbe  $\chi.T = f(T)$  en introduisant un terme complémentaire  $\theta(\chi-\chi_0)$  d'autant plus grand que  $T$  est plus faible.

Comme on le verra par la suite,  $\theta$  sera ici de l'ordre de 0,5 K. Il dépend en fait du domaine de température dans lequel on effectue les mesures. En effet, si on écrit  $\chi = \chi_{nm} + \frac{C_{pm}}{T} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\theta}{T}}$  la mesure faite à  $T = 4,2$  K fait  $\frac{1}{1 + \frac{\theta}{T}}$  apparaître les impuretés plus magnétiques que lorsqu'on effectue la mesure à  $T = 1,3$  K.

On ne cherchera donc pas par la suite à attribuer une signification intrinsèque à la valeur de  $\theta$  mais on le considèrera plutôt comme un indicateur. Pour une série d'échantillons mesurés dans la même gamme de température les impuretés seront d'autant plus magnétiques que  $\theta$  sera plus faible.

1 - Susceptibilité initiale des alliages bruts de coulée

On indique dans le tableau III.1 les résultats obtenus sur le lot d'échantillons bruts de coulée dont le mode d'élaboration a été défini plus haut.

Tableau III.1 : Susceptibilité initiale entre 1,3 K et 4,2 K des alliages bruts de coulée

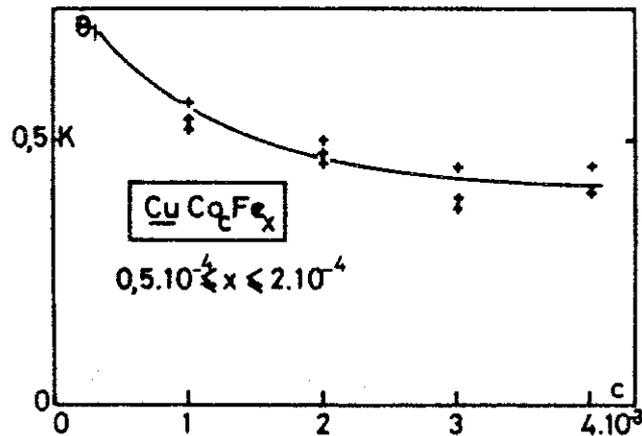
Echantillon		$C_{pm}^{(1)}$	$\theta_1$	$\chi'_{nm}$	$\left. \frac{\partial M}{\partial H} \right _{T, H_0}$
concentration cobalt c, fer x		$10^{-7}$ uem/g	K	$10^{-8}$ uem/g	$10^{-8}$ uem/g
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 0,2$	$-1,6 \pm 0,1$
1	1	$8,6 \pm 1,0$	$0,54 \pm 0,03$	3,0	$2,7 \pm 0,2$
1	2	$19,0 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,03$	9,2	$8,4 \pm 0,1$
2	0,5	8,8	$0,48 \pm 0,03$	3,6	$3,4 \pm 0,1$
2	1	13,4	$0,50 \pm 0,03$	5,6	$5,6 \pm 0,1$
2	1,5	19,9	$0,46 \pm 0,03$	12,7	$12,7 \pm 0,2$
2	2	$28,4 \pm 4,0$	$0,48 \pm 0,03$	17,2	$12,9 \pm 0,3$
3	0,5	12,1	$0,39 \pm 0,03$	8,7	$9,0 \pm 0,1$
3	1	28,1	$0,45 \pm 0,03$	13,7	$13,0 \pm 0,2$
3	2	44,6	$0,37 \pm 0,03$	41,9 (2)	$18,8 \pm 0,1$
4	0,5	29,8	$0,40 \pm 0,05$	43,7	$16,1 \pm 0,1$
4	1	$32,8 \pm 2,0$	$0,45 \pm 0,05$	$\sim 13,2$ (2)	$18,8 \pm 0,1$
4	2	$56,6 \pm 5,0$	$0,40 \pm 0,05$	$\sim 26,2$	$25,6 \pm 0,1$

Notes : (1) L'incertitude sur  $C_{pm}$  et  $\chi'_{nm}$  dépend fortement des conditions dans lesquelles se sont déroulées chaque série de mesures. La dispersion des résultats dépend en particulier de la pureté de l'hélium du bain.

(2) On a comparé  $\chi'_{nm}$  et  $\left[ \frac{\partial M}{\partial H} \right]_{T, H_0}$ . Les valeurs des quatre derniers échantillons sont incohérentes ; la concordance observée sur le dernier échantillon semble fortuite. Nous avons remarqué cependant qu'une erreur sur  $\chi_0$  n'avait pas grande importance pour la détermination de C et  $\theta_1$ .

La température  $\theta_1(c,x)$ , température caractéristique  $\langle T_K \rangle$  des atomes de fer magnétiques dans l'intervalle [1,3-4,2] est de l'ordre de 0,4 K. Son comportement fournit quelques indications intéressantes :

$\left. \frac{\partial \theta_1}{\partial c} \right|_x < 0$  : le fer devient plus magnétique ( $\theta$  diminue) quand on augmente la concentration de cobalt à concentration de fer constante.



[ Figure III.1 : Evolution de  $\theta_1(c,x)$

$\left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_c \approx 0$  : l'état magnétique du fer n'est pas modifié quand la concentration est multipliée par 4 dans un même environnement de cobalt. Il semble donc que l'interaction entre atomes de fer ne soit pas prépondérante.

Cette température  $\theta_1(c,x)$  est nettement plus faible que la température  $\theta_1(0,x)$  ; de l'ordre de quelques Kelvin, obtenue à partir des mesures faites sur  $\text{CuFe}_x$  dans le même intervalle de température. La température  $\theta_1(0,x)$ , température caractéristique des atomes de fer magnétiques dans le cuivre pour le domaine [1,3-4,2] est elle-même beaucoup plus faible que la température de Kondo  $T_K = 29$  K du système qui est mesurée dans un intervalle de température plus vaste.

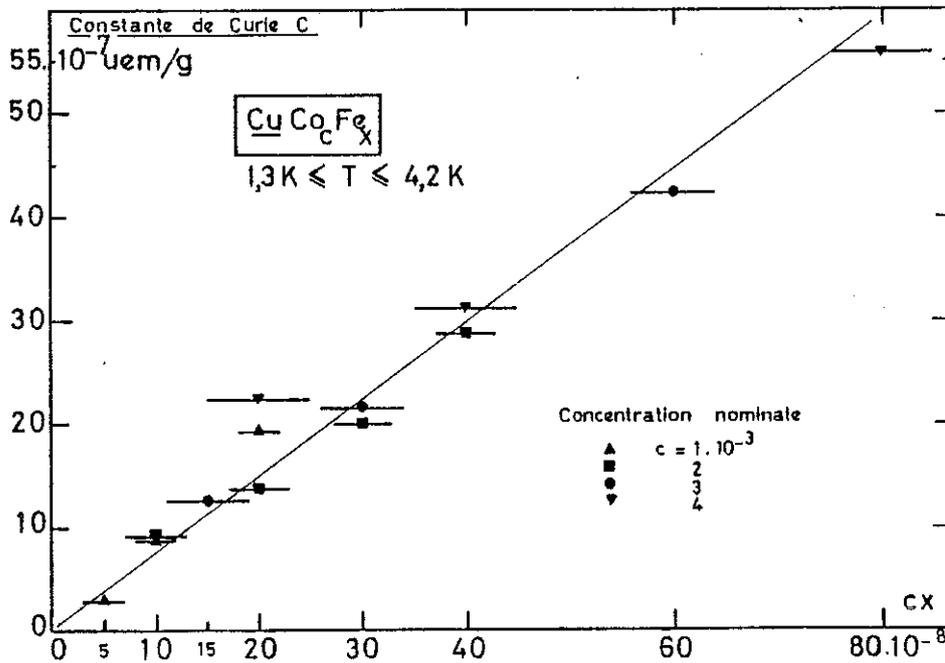


Figure III.2 : La constante de Curie des atomes magnétiques dans  $[1,3-4,2 \text{ K}]$  est proportionnelle à  $cx$ .

La constante de Curie est proportionnelle au produit  $cx$  et peut s'écrire  $C_{pm} \approx (7,0 \pm 0,3)cx \text{ uem/g}$  dans tout le domaine de concentrations étudié avec  $C(c,x) \gg C(0,x)$ . Les contributions en  $c^2x$  ou en  $cx^2$  n'apparaissent pas de façon évidente.

## 2 - Susceptibilité initiale des alliages après traitement thermique

La série d'alliages a subi le traitement thermique recuit 3 h à  $950^\circ\text{C}$  suivi d'un recuit de 24 h à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'hydrogène, dont on a vu qu'il conduisait à l'état le plus désordonné qu'on sache obtenir pour ce système. On a décrit l'effet de ce traitement sur les courbes d'aimantation ; examinons ce qu'il produit sur la susceptibilité.

Retenons d'abord un critère simple pour caractériser l'évolution et supposons un partage sommaire entre impuretés magnétiques et non magnétiques. On compare alors la susceptibilité  $\chi_{nm}$  et la constante de Curie avant et après traitement thermique.

Tableau III.2 : Susceptibilité initiale et traitement thermique

Alliage	avant		après	
	$\chi_{nm}$	$C_m$	$\chi_{nm}$	$C_m$
Co <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,006</sub>	$-0,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$		
0,1 0,01	9,4	3,5	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
0,1 0,02	18,2	12,7	27,6	27,1
0,2 0,005	9,8	5,6	9,8	3,3
0,2 0,01	11,6	9,6	23,7	7,3
0,2 0,015	21,0	14,6	18,84	11,8
0,2 0,02	32	22,8	27,3	14,4
0,3 0,005	17,9	9,3	17,3	5,7
0,3 0,01	22,5	15,6	30,0	13,1
0,3 0,02	57,4	34,8	40,3	23,4
0,4 0,005	29,8	13,6	30	12,2
0,01	34,5	18,9	35,4	20,4
0,02	62,4	31,4	44,8	29,2

On constate que la susceptibilité non magnétique n'est généralement pas modifiée, tandis que la constante de Curie décroît, ce qui signifie que le recuit a eu pour principal effet de rendre l'alliage moins magnétique en diminuant la préprécipitation. Les mesures sont exprimées en uem/g.

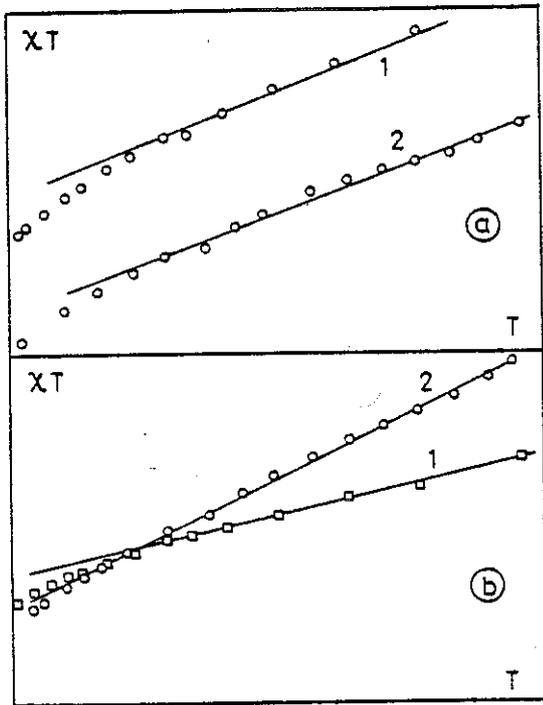


Figure III.3 : Effet du traitement thermique sur la susceptibilité :  
 a) comportement usuel  
 b) cas de deux échantillons.

L'évolution des échantillons correspond généralement à celle décrite par la figure III.3(a). Il semble que les échantillons les plus dilués n'aient pratiquement pas évolué.

Deux échantillons,  $\text{CuCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,01}$  et  $\text{CuCo}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}$  ont évolué comme l'indique la figure III.3(b).

L'échantillon  $\text{CuCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$  voit les courbes (1) et (2) interverties. Dans l'ensemble, si on a bien

$$C_m(1) > C_m(2)$$

les résultats sont moins nets en ce qui concerne  $\chi_{nm}^1$  et  $\chi_{nm}^2$ .

Le développement de  $C_m$  en puissances de  $c$  et  $x$  permet de comparer les

comportements avant et après traitement thermique. On fera quelques comparaisons à partir de calculs faits à la machine.

a) Avant traitement thermique

La partie magnétique est de forme :

$$C \approx 2,01 \cdot 10^{-7} + 4,42 cx \text{ uem/g (13 échantillons) (r = 0,95)}$$

Le terme constant représente la valeur moyenne de la contribution des "matrices partielles"  $\text{CuCo}$  et  $\text{CuFe}$ .

Quand on augmente le poids statistique de l'origine sur le graphe III.2, on obtient pour  $n = 150$   $C \sim 4,87 cx$  ( $r = 0,98$ ).

Si on fait une approximation de forme :

$$y = \frac{C}{cx} = a + bx \text{ ou } y = \frac{C}{cx} = a' + b'c,$$

il n'y a pratiquement aucune corrélation entre y et x ou y et c.

b) Après traitement thermique

La partie magnétique est de forme :

$$C \sim 1,03 \cdot 10^{-7} + 3,72 \text{ cx uem/g (12 échantillons) (r = 0,97)}$$

Dans la diminution du terme constant il faut voir l'effet du recuit sur la disparition des triplets de cobalt dans la matrice.

Quand on augmente le poids statistique du point (0,0) on obtient pour n = 60  $C \sim 3,94 \text{ cx}$  (r = 0,99).

Les approximations linéaires de  $y = \frac{C}{cx} = a + bx$  et  $y = \frac{C}{cx} = a' + b'c$  laissent apparaître une corrélation  $\langle y, x \rangle$  avec  $|r| = 0,4$  et  $\langle y, c \rangle$  avec  $|r| = 0,6$ .

C'est-à-dire que quantitativement le traitement thermique fait bien apparaître un déplacement dans le sens d'une répartition aléatoire, qui se traduit par une diminution de C et qualitativement fait apparaître le début d'un développement en puissances de deux variables qu'on doit retrouver sur toutes les grandeurs magnétiques d'un alliage ternaire parfaitement désordonné.

On peut enfin voir comment ont évolué les paramètres du tableau III.1. On décompose la susceptibilité initiale en une partie non magnétique  $\chi'_{nm} = \chi_0$  et une partie presque magnétique de constante de Curie  $C_{pm}$ . Pour tous les échantillons la loi ajustée par une méthode de moindres carrés s'écarte des valeurs mesurées de moins de 1 % pour tous les points de l'intervalle de température [1,3-4,2]. On reporte les paramètres caractéristiques dans le tableau III.3.

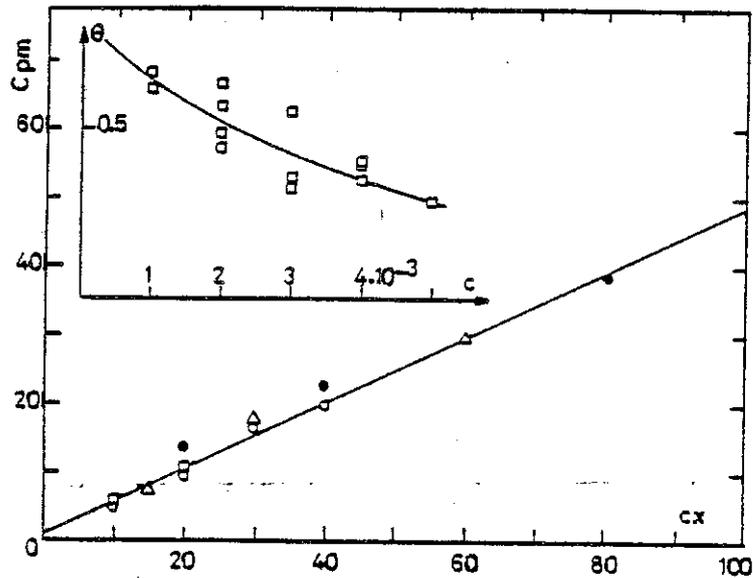
Tableau III.3 : Paramètres de la loi  $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T+\theta}$  après recuit

Alliage	C	$\theta$	$\chi_0$	$\frac{\partial M}{\partial H}  _{H_0}$
Co <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,005</sub>				
0,1 0,01	$5,89 \cdot 10^{-7}$	0,61	$6,43 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$
0,1 0,02	10,63	0,66	22,42	8,79
0,2 0,005	4,97	0,64	7,36	3,2
0,2 0,01	9,77	0,44	19,87	5,9
0,2 0,015	16,85	0,56	11,18	8,11
0,2 0,02	19,83	0,49	18,95	12,94
0,3 0,005	7,37	0,32	14,46	9,77
0,3 0,01	18,31	0,55	22,28	13,10
0,3 0,02	29,59	0,35	30,59	17,51
0,4 0,005	14,76	0,35	26,89	15,92
0,4 0,01	26,20	0,39	26,52	19,13
0,4 0,02	37,70	0,40	31,84	22,99
0,5 0,02	67,60	0,29	57,77	32,61

La valeur de  $\chi_0$  ainsi obtenue est sujette à caution. On peut seulement dire qu'elle est partout supérieure à la susceptibilité finale.

La température  $\theta(c,x)$  varie globalement comme elle le faisait avant traitement thermique et on peut faire à son sujet les mêmes remarques que précédemment. On note cependant que sa variation en fonc-

tion de la concentration de cobalt est plus accentuée ( $\theta$  varie de 0,65 à 0,35 alors qu'elle variait de 0,55 à 0,40) et qu'elle est en moyenne un peu plus élevée. L'alliage est un peu moins magnétique qu'avant traitement thermique et il est plus sensible à la présence du cobalt (voir figure III.4). On constate, comme on l'avait fait à propos de  $C_m$ , qu'il apparaît les corrélations  $\langle y, x \rangle$  et  $\langle y, c \rangle$ , relativement faibles, mais réelles ( $|r| \sim 0,4$ ).



[ Figure III.4 : Evolution de la constante de Curie et de la température  $\theta$  après traitement thermique.

La constante de Curie  $C_{pm}$  est plus faible qu'avant traitement thermique et elle est proportionnelle au produit des concentrations de fer et de cobalt

$$C_{pm} = (4,86 \pm 0,02)cx \quad (r = 0,98)$$

cette loi étant suivie plus fidèlement qu'avant traitement thermique.

En tenant compte de la contribution des paires de fer et des triplets de cobalt dont les expressions sont données par Tholence et Perrier et en prenant respectivement comme constantes de Curie

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= 10,2 x^2 \\ C_{Co} &= 2,667 c^3, \end{aligned}$$

on obtient l'expression

$$\Delta C = C_{pm} - C_{Fe} - C_{Co} = [2,58 + 5,64 \cdot 10^{-1} c - 67,06x] cx$$

cette dernière expression étant obtenue par double régression linéaire avec un coefficient de corrélation multiple de 0,88.

Compte tenu de la faible valeur des termes en  $c^2x$  et  $cx^2$ , la précision des mesures permet d'écrire  $\Delta C \sim 2,58 cx$ , c'est-à-dire que la contribution des paires Fe-Co apparaît encore dominante.

En admettant que la validité des hypothèses rappelées à propos des paires Fe-Fe au 1er chapitre s'étende aux paires Fe-Co, on peut écrire les relations :

$$n \frac{N_A}{M} S(S+1) \frac{g^2 \mu_B^2}{3k} = 4,86 cx \quad (1)$$

$$n \frac{N_A}{M} S g \mu_B = 4,94 \cdot 10^4 cx \quad (2)$$

qui donnent  $S = 1,20$  et  $n = 234$ .

Ces résultats sont en bon accord avec la valeur  $n = 221$  obtenue à la fin du chapitre II.

Sans oublier que les valeurs numériques qui entrent dans ces résultats proviennent d'un certain nombre d'approximations, il faut simplement voir dans cette concordance une présomption de vraisemblance du modèle adopté.

L'équation (1) aurait dû s'écrire en bonne logique :

$$\frac{n}{2} \frac{N_A}{M} \frac{g^2 \mu_B^2}{3k} \left[ (S_1 + S_2)(S_1 + S_2 + 1) + (S_1 - S_2)(S_1 - S_2 + 1) \right] = 4,86 cx$$

ou

$$n \frac{N_A}{M} \frac{g^2 \mu_B^2}{3k} \left[ S_1(S_1 + 1) + S_2^2 \right] = 4,86 cx$$

ce qui pourrait justifier que la valeur trouvée ici pour  $S$  soit inférieure à  $S_1 = 1,27$ .

II - SUSCEPTIBILITE INITIALE A TRES BASSE TEMPERATURE. PHENOMENES D'ORDRE

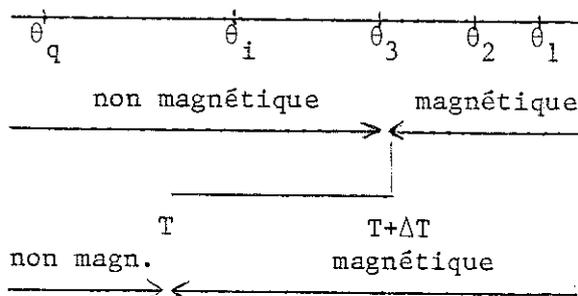
1 - Signification de la mesure

Dans un alliage dilué, s'agissant des impuretés, une première question se pose : qui porte un moment magnétique et qui n'en porte pas ?

Le port du moment magnétique est autorisé à une impureté  $i$  quand elle atteint une température caractéristique  $\theta_i$  : au-dessus son spin est indépendant du temps et l'impureté est magnétique ; au-dessous la situation s'inverse.

Le système complet, observateur inclus, est en équilibre thermique avec un thermostat à température  $T$ . Pour l'observateur, est magnétique toute impureté  $i$  telle que  $\theta_i < T$  et non magnétique si  $\theta_i > T$ .

Vient alors la deuxième question : par quel critère reconnaître ce magnétisme ? Par sa réponse à une excitation magnétique : une impureté non magnétique donne toujours la même réponse, tandis que l'impureté magnétique donne une réponse fonction de la température.



Si l'observateur veut étudier le comportement magnétique d'une impureté,  $i$ , il est obligé de faire évoluer le système tout entier de la température  $T$  à la température  $T+\Delta T$ , ce qui signifie que, pendant qu'il étudie l'impureté  $i$ , l'observateur va voir se

modifier le paysage magnétique puisque toutes les impuretés dont la température  $\theta$  est comprise entre  $T$  et  $T+\Delta T$  vont lui paraître passer de l'état non magnétique à l'état magnétique. Il verra ainsi la susceptibilité non magnétique du système se modifier.

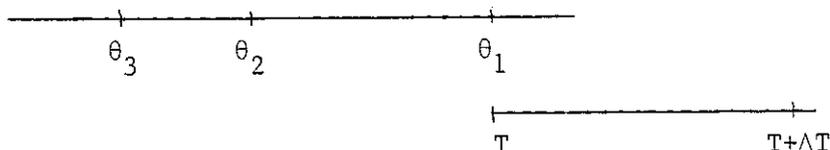
La nature de l'observation dépendra aussi de la position de la température  $\theta_i$  par rapport à l'intervalle  $[T, T+\Delta T]$ . Si  $\theta_i > T+\Delta T$  l'observateur verra toujours en l'impureté  $i$  une impureté non magnétique. Si  $\theta_i < T$  l'impureté  $i$  apparaîtra toujours magnétique. Si  $T < \theta_i < T+\Delta T$  l'observateur assistera à une transition.

La réponse de chaque impureté  $i$  est  $\chi_i = \frac{C_i}{T+\theta_i}$ . Chaque impureté de nature différente, chaque groupe d'impuretés a sa réponse propre de telle sorte que la réponse moyenne du système à  $q$  composantes est :

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^q \frac{n_i C_i}{T+\theta_i} ; N = \sum_{i=1}^q n_i \quad (1)$$

et si on se donne la température  $T$ , tous les termes  $i$  pour lesquels  $\theta_i > T$  forment la partie non magnétique  $\chi_0$ .

Il en résulte que la courbe représentative de  $\langle \chi \rangle$  ne sera réductible à une loi de Curie-Weiss que pour un observateur évoluant dans un domaine de température supérieur à  $\theta_1$ .



Pour CuCo on a vu que l'alliage était bien décrit par trois températures caractéristiques :  $\theta_1 \sim 800$  K,  $\theta_2 \sim 50$  K,  $\theta_3 \sim 0,1$  K et pour l'intervalle de mesure  $[1 - 300$  K]. Ici les groupes d'impuretés ont des comportements bien tranchés et ne se forment que par effet de proximité : le nombre de paramètres est restreint.

Pour CuFe le spectre de  $\langle \chi \rangle$  serait beaucoup plus étendu car le mode de formation des paires est pour l'essentiel un couplage à longue portée et la série (1) comporterait un nombre infini de termes entre 0 et  $\theta_1$ .

Lorsque l'expérimentateur muni de sa collection de mesures va essayer de réduire la série (1) à quelques termes il s'efforcera de travailler avec le moins de paramètres ajustables possible. Le domaine de mesure jouera alors un rôle important. Donnons quelques exemples :

Ekström et Myers (2) choisissent le domaine  $|1,7 \text{ K} - 300 \text{ K}|$  et écrivent la série (1) sous forme

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

$C_1$  et  $\theta_1 \approx 25 \text{ K}$  caractérisent l'impureté isolée  
 $C_2$  et  $\theta_2 \in [2 \text{ K}, 4 \text{ K}]$  caractérisent les paires.

En ce qui concerne l'impureté isolée ces mesures recourent celles de Tholence (1) qui travaille dans le domaine  $\left[\frac{\theta_1}{10}, \theta_1\right]$  et de Hurd (22) qui travaille dans le domaine  $[\theta_1, 10\theta_1]$  avec  $\theta_1 = 29 \text{ K}$ . Ils donnent respectivement comme moment effectif de l'impureté isolée  $3,4 \mu_B$  et  $3,7 \mu_B$ . La série qu'ils utilisent est  $\chi = \chi_0 + \frac{C_1}{T + \theta_1}$ .

A partir des mesures faites dans l'intervalle  $\left[\frac{\theta_1}{100}, \frac{\theta_1}{10}\right]$ , Tholence réduit alors la série (1) à l'expression

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

Il introduit ainsi la distinction entre paires magnétiques à température caractéristique nulle et paires presque magnétiques à températures  $\theta_1$  réparties entre 0 et  $\theta_1$ . Cette distinction est confirmée par Hirschkoﬀ et al (2) qui ont mis en évidence un ordre magnétique apparaissant à une température  $T_M$  proportionnelle à  $x^2$  et approximative-

ment égale à  $\frac{\theta_1}{1000}$ . Cet ordre magnétique est identique à celui observé dans CuMn qui se comporte en verre magnétique.

Dans notre alliage ternaire on s'attend à trouver comme contribution à la partie magnétique de la susceptibilité des termes en  $x^2$ ,  $c^3$ ,  $cx$ . Il se trouve que le nombre de paires Fe-Co formées rend les termes  $cx$ ,  $c^2x$ ,  $cx^2$  prépondérants. Dans ces conditions le nombre de paramètres nécessaires à la description, suivant l'expression (1), de la forme des courbes de susceptibilité à basse température devient trop important et les conclusions qu'on pourrait tirer d'une telle étude trop hasardeuses.

Par contre, il sera intéressant de mettre en évidence les phénomènes d'ordre et c'est la raison pour laquelle nous avons poursuivi l'étude de la susceptibilité à très basse température.

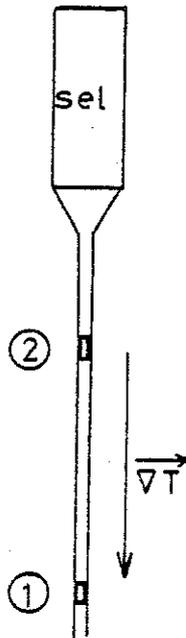
## 2 - Problèmes d'appareils et traitements thermiques

Il nous faut revenir sur quelques aspects pratiques. La susceptibilité dans les domaines  $[1,3-4,2]$  et  $[0,05-1,2]$  est mesurée à l'aide de deux dispositifs différents que nous avons évoqués.

Semblables quant au principe -mesure par la méthode d'extraction-, les dispositifs se distinguent l'un de l'autre par le dispositif cryogénique et la bobine de champ.

Le dispositif de mesure  $[1,3-4,2]$  permet d'effectuer les mesures à l'équilibre thermodynamique et de connaître  $T$  à 0,01 K près. Comme la bobine de champ est en matériau supraconducteur, il faut pour chaque valeur de champ choisie attendre la stabilisation des vortex du matériau. Celui-ci conserve en outre une légère aimantation rémanente et on ne peut guère faire une mesure dans un champ inférieur à 1000 Oe. Par contre, on peut faire autant de mesures qu'on veut à température donnée.

Le dispositif de mesure [0,05-1,2] comporte un étage de désaimantation adiabatique doté comme source froide d'un alun fer-amonium solidaire d'une tresse de cuivre contenant l'échantillon (1).



La température est mesurée grâce à une résistance de carbone placée dans un faux échantillon (2). Il existe un gradient de température qui passe de 0,003 K à 0,010 K quand la température du faux échantillon évolue de 0,05 K à 1,2 K.

A la fin de la désaimantation adiabatique, l'ensemble sel-échantillon tend à remonter à la température du bain d'hélium liquide en raison de son isolement thermique imparfait. La durée de cette remontée est d'une dizaine d'heures, assez lente pour permettre en principe la détermination d'une valeur de la susceptibilité initiale  $\chi_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta H}$  dans un intervalle de température de l'ordre de quelques millikelvin .

A noter qu'on ne peut consacrer trop de mesures à la détermination d'une de ces valeurs car chacune des mesures entraîne un échauffement de l'échantillon dû aux courants de Foucault. L'inconvénient de la méthode est qu'on ne maîtrise pas complètement la remontée en température. Par contre, le champ étant obtenu à partir d'un solénoïde de cuivre refroidi à l'azote, on peut mesurer des susceptibilités dans des champs de quelques dizaines d'oersted .

Nous avons comparé les résultats obtenus sur le même échantillon dans l'intervalle 1,3-4,2 K avec les deux montages sur la plage où les mesures pouvaient se raccorder, c'est-à-dire dans les conditions les plus défavorables pour chacun des deux montages.

Le premier montage, à bobine supraconductrice, donne une valeur de susceptibilité inférieure d'environ 10 % à celle obtenue avec le second. Ces résultats ont été confirmés sur plusieurs échantillons. La raison en est que la partie de courbe d'aimantation que nous considérons rectiligne sur le premier montage présente en réalité une courbure et que nous obtenons avec le second montage une valeur plus proche de la tangente à l'origine. On obtient de la même façon un écart de 5 % sur la détermination de  $\theta$ . On ne pouvait donc conserver le développement  $\chi_0 + \frac{C_1}{T+\theta_1}$  obtenue avec le 1er montage pour lui adjoindre des termes complémentaires obtenus avec le second.

Mais nous avons vu que nous cherchions des informations tout à fait différentes dans le domaine [1,3-4,2] où nous avons précisé la répartition des divers types d'impuretés et dans le domaine  $T < 1,2$  où nous recherchons essentiellement si, à travers les propriétés de verres de spins, on peut retrouver les lois d'échelle, des paramètres de l'état d'ordre, faisant apparaître le rôle privilégié joué par l'interaction Fe-Co.

Il n'est donc plus besoin en pratique de relier les mesures obtenues avec les deux montages et puisque nous avons vu que les traitements thermiques ne modifiaient pas l'aspect qualitatif des phénomènes, nous mesurerons les susceptibilités basse température sur des échantillons bruts de coulée.

### 3 - Les résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sur les 13 échantillons dont les concentrations en cobalt vont de  $c = 10^{-3}$  à  $c = 4.10^{-3}$  sont représentés sur la figure III.4. On se reportera à la figure I.7 pour trouver la représentation de la susceptibilité de l'échantillon  $c = 5.10^{-3}$  ;  $x = 2.10^{-4}$ , échantillon que nous avons écarté en le soupçonnant de pré-précipitation de cobalt.

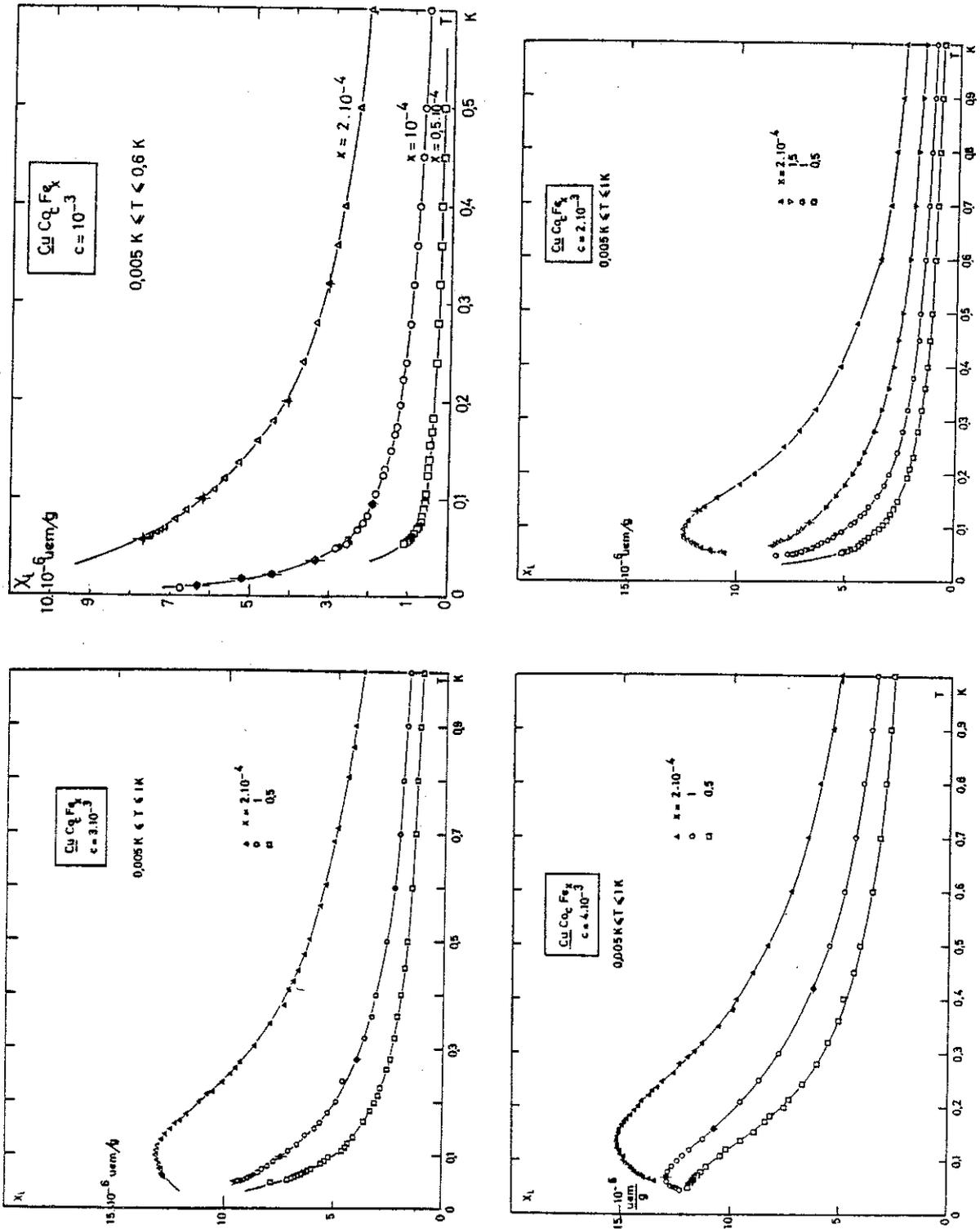
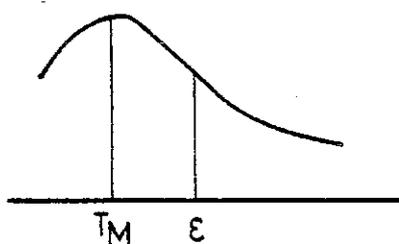


Figure III.5 : Susceptibilité initiale de  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  au-dessous de 1 K.

Les mesures représentées ici sont effectuées entre 0,05 K et 1,2 K en utilisant la technique de désaimantation adiabatique. Sur la figure a) on a représenté les mesures effectuées au réfrigérateur à dilution sur l'échantillon  $c = 10^{-3}$ ,  $x = 10^{-4}$ . Les mesures effectuées avec cette dernière technique pour déterminer les températures d'ordre sur 4 autres échantillons ne sont pas indiquées ici.

On observe pour une même concentration  $c$  un décalage proportionnel à  $x$ . La superposition des 4 parties de la figure III.4 donne un décalage approximativement proportionnel à  $cx$ . Nous ne montrons pas cette superposition car seule une représentation polychrome eut été lisible. Les échantillons  $c = 4.10^{-3}$  ont une température d'ordre supérieure à 0,05 K. Il en est de même des échantillons  $c = 3.10^{-3}$  ;  $c = 2.10^{-3}$  les plus concentrés en fer, c'est-à-dire ceux dont le produit  $cx$  est le plus élevé. Nous reprendrons cet aspect de la question lorsque la présentation des mesures faites au SQUID nous mettra en possession de tous les éléments nécessaires.

Il est évident que la série (1) ne peut représenter la variation de  $\chi$  entre 0 et 1,2 K. Tout au plus le pourrait-elle à partir de



$T = \epsilon$  température du point d'inflexion avant le maximum.

Nous essaierons tout d'abord de trouver une représentation analytique permettant de décrire les propriétés macroscopiques de nos échantillons et nous verrons ensuite quelles indications nous pouvons en déduire.

a) Loi à 2 termes de Curie-Weiss

La première forme analytique est la loi (1). C'est une loi à cinq paramètres que nous n'essaierons pas d'ajuster au mieux mais dont on choisira certains a priori de façon à simplifier le calcul des autres. On prendra ainsi les valeurs de  $\theta_1$  et  $\chi_0$  déterminés entre 1,3 et 4,2 K, tout en se rappelant la nature des réserves faites quant à leur signification et leur détermination expérimentale. Comme  $\epsilon$  est petit on fera  $\theta_2 = 0$ . On cherchera la meilleure approximation de  $f(T) = (\chi_i - \chi_0)(T + \theta_1)$  en fonction de la variable  $\frac{1}{T}$ . Elle sera valable en général dans l'intervalle  $]\frac{\theta_1}{5}, 2\theta_1[$  et donnera  $C_1 + C_2$  et  $\theta_1 C_2$  par une simple régression linéaire. L'ensemble des résultats est répertorié dans le tableau III dans lequel on a rappelé la valeur de  $C_1$  déduite des mesures entre 1,3 et 4,2 K, notée ici  $C_1^0$ .

Tableau III. 4 : Constantes de Curie de la loi  $\chi_1 = \chi_0 + \frac{C_1}{T+\theta_1} + \frac{C_2}{T}$

Echantillon concentration		$C_1^{(0)}$	$C_1^{(1)}$	$C_2^{(1)}$	domaine de validité	$C_2/C_1$	$\langle C_2/C_1 \rangle$
cobalt c	fer x	uem/g	uem/g	uem/g	K		
$10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	2,7	$2,21 \pm 0,15$	$0,31 \pm 0,05$	0,09 - 0,50	0,14	
	1.	8,6	$5,24 \pm 0,25$	$0,99 \pm 0,06$	0,06 - 0,60	0,19	0,16
	2.	19,0	$17,38 \pm 0,5$	$2,54 \pm 0,10$	0,09 - 0,60	0,15	
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	8,8	$7,30 \pm$	$2,05 \pm 0,10$	0,06 - 0,80	0,28	
	1.	13,4	$11,02 \pm 0,30$	$2,88 \pm 0,10$	0,06 - 0,80	0,26	
	1.5	19,9	$14,69 \pm 1,0$	$4,36 \pm 0,30$	0,12 - 0,8	0,30	0,29
	2.	28,4	$30,42 \pm 1,5$	$8,6 \pm 0,6$	0,14 - 0,80	0,30	
$3 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	12,1	$9,39 \pm 0,30$	$2,81 \pm 0,20$	0,07 - 0,80	0,30	
	$1 \cdot 10^{-4}$	28,1	$14,9 \pm 0,3$	$4,90 \pm 0,2$	0,10 - 0,80	0,33	0,32
	$2 \cdot 10^{-4}$	44,6	$31,0 \pm 0,4$	$10,1 \pm 0,3$	0,17 - 0,80	0,33	
$4 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	29,8	$22,5 \pm 2,0$	$7,3 \pm 0,5$	0,12 - 0,80	0,43	
	1.	32,8	$27,7 \pm 2,6$	$10,5 \pm 1,0$	0,21 - 0,90	0,38	0,40
	2.	56,6	$40,1 \pm 2,5$	$16,1 \pm 1,0$	0,23 - 0,90	0,40	

Le domaine de validité se restreint à mesure que la concentration en cobalt augmente puisque la position du maximum dépend fortement de la concentration en cobalt. Pour de faibles concentrations en cobalt on peut même distinguer deux domaines de température et pousser l'analyse un peu plus loin.

La constante  $C_1^{(1)}$  se met sous forme  $C_1^{(1)} \approx 3,54 \cdot 10^{-7} + 4,94 cx$  uem/g ( $r = 0,92$ ) et en donnant au point (0,0) un poids suffisant pour annuler le terme constant :

$$C_1^{(1)} \sim 5,70 cx \text{ uem/g}$$

Si on essaie de pousser le développement plus loin, la corrélation est faible entre  $y = \frac{C}{cx}$  d'une part et  $c$  et  $x$  d'autre part :  $\langle y, c \rangle = 0,23$   $\langle y, x \rangle = -0,12$ . Quand à la constante  $C_2^{(1)}$  elle se met sous forme :

$$C_2^{(1)} \approx -0,25 \cdot 10^{-7} + 2,02 cx \text{ uem/g}$$

En donnant au point (0,0) un poids suffisant pour annuler le terme constant :

$$C_2^{(1)} \sim 1,97 cx \text{ uem/g}$$

On peut d'une certaine mesure écrire  $C_2^{(1)}$  sous forme

$$C_2^{(1)} \sim 0,50 cx + 0,53 \cdot 10^3 c^2 x \text{ uem/g} \quad (r = 0,78)$$

laissant penser qu'à basse température les paires Fe-Co renforcent encore le magnétisme du fer.

On remarque que  $C_1^0 \approx C_1^{(1)} + C_2^{(2)}$ , ce qui pourrait signifier que le nombre moyen  $\langle n \rangle$  de paires Fe-Co et leurs spins se conservent. Il en est même du rayon critique  $R_c$ .

Quel que soit donc le mécanisme à l'origine de l'interaction Fe-Co, il dépend faiblement de la température, ce qui est cohérent avec le faible intervalle (0 - 0,5 K) dans lequel sont distribuées les températures caractéristiques des paires presque magnétiques. En reprenant les valeurs du tableau III.4 on peut admettre que le rapport  $\frac{C_2}{C_1}$  soit approximativement celui du nombre de paires Fe-Co presque magnétiques au nombre de paires magnétiques. Ce rapport augmente en fonction de la concentration en cobalt pour tendre vers une valeur proche de 0,5. Les paires Fe-Co ont donc une grande parenté avec les paires de fer.

b) Développement en 1/T

Dans le domaine de température étudié, le système CuCoFe présente des propriétés de verre magnétique et pour introduire un terme d'interaction (24) on peut utiliser comme fonction d'essai un développement

selon les puissances de  $\frac{1}{T}$ . On adoptera donc la forme  $\chi_i = \chi_o + \frac{C_1}{T+\theta_1} + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2}$  qui revient à ajouter un terme complémentaire à l'expression précédente. On cherchera la meilleure approximation quadratique de l'expression  $f(T) = (\chi - \chi_o)(T + \theta_1)$  en fonction de la variable  $\frac{1}{T}$ . Les résultats se trouvent dans le tableau III.

Tableau III. : Coefficient du viriel

c	x	$C_1^{(2)}$	$C_2^{(2)}$	$C_3^{(2)}$	Domaine de validité	$C_2/C_1$
$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-7}$ uem/g	$10^{-7}$ uem/g	$10^{-7}$ uem/g	°K	
1	0,5	1,37	0,50	-0,01	0,06-0,50	0,36
	1	4,15	1,43	-0,02	0,06-0,60	0,34
	2	11,21	5,92	-0,16	0,05-0,60	0,53
2	0,5	5,62	2,70	-0,03	0,06-0,80	0,48
	1	8,00	3,87	-0,05	0,05-0,80	0,48
	1,5	13,70	5,92	-0,15	0,05-0,80	0,43
3	0,5	7,14	3,55	-0,05	0,05-0,80	0,50
	1	11,55	6,82	-0,18	0,05-0,90	0,59
	2	31,03	11,40	-0,13	0,2 -0,90	0,37
4	0,5	18,42	9,86	-0,22	0,12-0,80	0,54
	2	30,56	23,54	-1,00	0,23-0,90	0,77

Ce développement est assez peu différent du précédent. On peut mettre la constante  $C_1^{(2)}$  sous forme  $1,92 \cdot 10^{-7} + 4,05 \text{ cx uem/g}$  ( $r = 0,93$ )

ou, en augmentant le poids de (0,0)  $C_1^{(2)} \sim 4,46 \text{ cx (uem/g)} (r = 0,97)$ .  
 On peut écrire à la rigueur  $C_1^{(2)} \sim (3,38 + 0,63 \cdot 10^3 \text{ c}) \text{ cx } \langle y, c \rangle = 0,42$ .  
 La constante  $C_2^{(2)}$  se met sous forme  $-0,28 \cdot 10^{-7} + 2,62 \text{ cx uem/g} (r = 0,93)$   
 et tend vers la valeur  $C_2^{(2)} \sim 2,57 \text{ cx uem/g} (r = 0,96)$  quand on augmente  
 le poids de (0,0).

On peut l'écrire encore  $C_2^{(2)} \sim (1,03 + 0,58 \cdot 10^3 \text{ c}) \text{ cx uem/g}$   
 $\langle y, c \rangle = 0,63$ . Enfin on trouve pour la constante  $C_3^{(2)}$  les approximations  
 suivantes :

$$C_3^{(2)} \sim 0,09 \cdot 10^{-7} - 0,10 \text{ cx uem/g} (r = 0,82)$$

$$C_3^{(2)} \sim -0,08 \text{ cx en augmentant le poids de l'origine}$$

$$C_3^{(2)} \sim -(0,005 + 0,02 \cdot 10^3 \text{ c}) \text{ cx uem/g } \langle y, c \rangle = 0,60$$

Les deux descriptions sont sensiblement équivalentes, la seconde traduisant peut-être un peu mieux l'approche de l'état d'ordre. On observe cependant que l'équivalence

$$C_1^{(0)} \sim C_1^{(1)} + C_2^{(1)} \sim C_1^{(2)} + C_2^{(2)}$$

est satisfaite en moyenne à 5 % près, ce qui confirme bien l'idée du partage des paires presque magnétiques et magnétiques. Il semble aussi qu'on puisse admettre la conservation du nombre moyen de paires Fe-Co avec couplage fort.

### c) Parenté entre paires

Poursuivons notre coup d'oeil d'ensemble. Les atomes de cobalt ont tendance à s'agréger par effet de proximité tandis que la partie la plus importante des atomes de fer ont tendance à interagir sur plusieurs distances interatomiques. Si l'on imagine bien le mécanisme de formation des paires de fer, la dissymétrie du comportement de l'atome de fer isolé et de l'atome de cobalt isolé ne permet pas de créer facilement une paire Fe-Co par la pensée. Laissons cette question en suspens et observons la parenté de ces deux espèces de paires : même extension spatiale, même

proportion différant notablement de la distribution aléatoire. Si nous admettons cette parenté, les développements en puissances de  $c$  et  $x$  s'expliquent bien : Nous avons porté sur le diagramme de la figure III.6 en échelle logarithmique les plages correspondant aux termes des diverses configurations jusqu'à l'ordre 3.

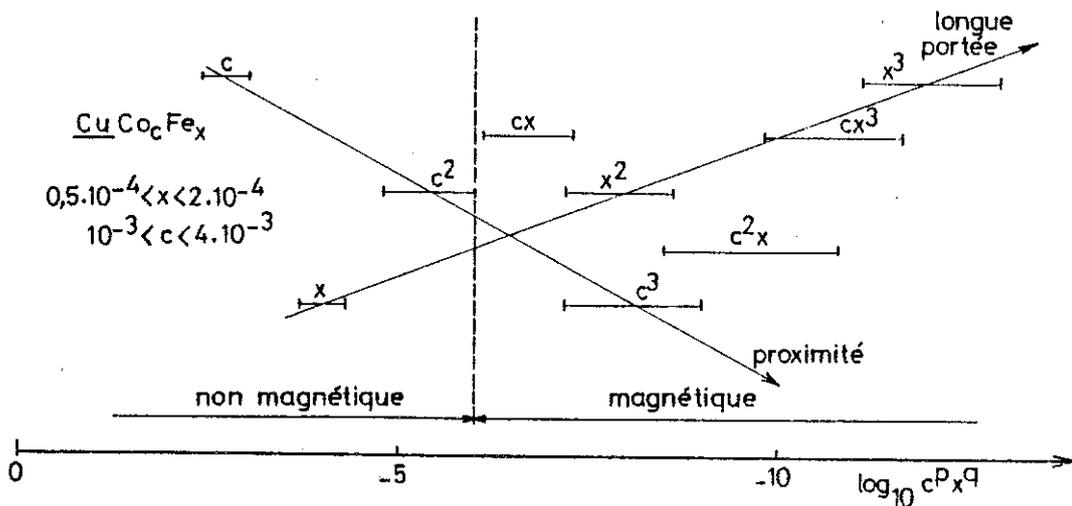


Fig. III.6 : Séparation des effets à longue portée et des effets de proximité dans  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$ . Ordre de grandeur des diverses contributions.

On constate qu'entre la contribution non magnétique des impuretés faisant intervenir  $c$ ,  $x$ ,  $c^2$  et les premiers termes magnétiques de  $\text{CuFe}_x$  et  $\text{CuCo}_c$  en  $x^2$  et  $c^3$  ayant le même ordre de grandeur s'insère la contribution en  $cx$ . Elle est à la frontière et provient de paires portant un moment. Viennent ensuite les contributions  $c^2x$  puis  $cx^2$ , ce qui explique bien la forme des divers développements obtenus pour la contribution différentielle à l'aimantation à saturation

$$\Delta\sigma_s = \sigma_s(\text{mesuré}) - \sigma_s(\text{Co}) - \sigma_s(\text{Fe}) = (\alpha + \beta c + \gamma x) cx$$

et aux différentes constantes de Curie introduites tour à tour.

$$C = (\alpha' + \beta' c) cx$$

Ainsi l'alliage  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  se met de plus en plus à ressembler à un alliage  $\text{CuFe}$  dont on aurait quelque peu modifié la matrice, c'est-à-

dire une espèce d'intermédiaire entre CuFe et AuFe. Il est donc naturel de retrouver sur le système CuCoFe les propriétés de verres magnétiques de ces deux derniers alliages.

d) Phénomènes d'ordre

Pour les valeurs de  $cx$  les plus élevées, la désaimantation adiabatique permettait de trouver le maximum de susceptibilité caractéristique des verres magnétiques (6 échantillons).

Ces mesures ont été poursuivies sur 6 échantillons par une technique de SQUID appliquée par G. Frossati. Elles ont permis de déterminer la susceptibilité maximale des échantillons contenant 100 ppm de fer et de deux échantillons à 50 ppm de fer.

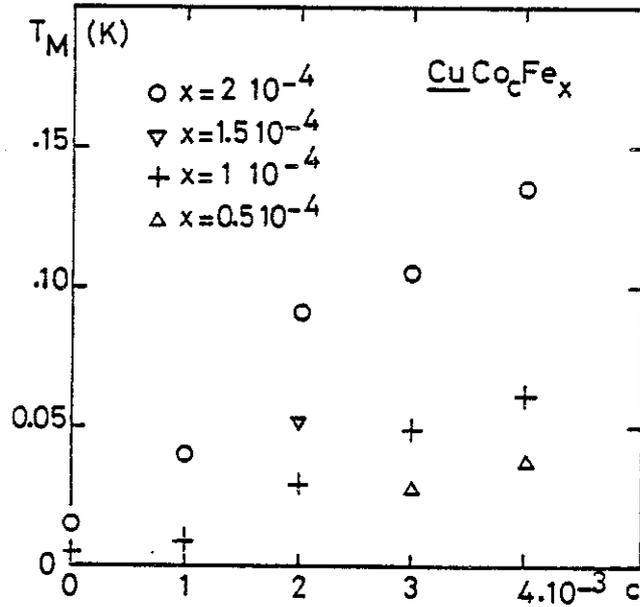
Pour les échantillons les moins concentrés en fer et en cobalt, la température d'ordre est inférieure à 5 mK, température minimale que l'étage de dilution permettait d'atteindre. Ces mesures ont été faites concurremment avec des étalonnages de thermomètres, ce qui explique les dimensions auxquelles ont été réduits nos échantillons.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur les deux figures suivantes (23).

Sur la Figure III.7 on trouve la température d'ordre  $T_M$  en fonction de la concentration de cobalt. On a ajouté les valeurs obtenues sur CuFe par Hirschkoff et al (25).

La température d'ordre suit assez fidèlement la loi  $T_M = - 0,32.10^{-3} + 17,46.10^4 cx$  qui a pour limite, en augmentant le poids de l'origine,  $T_M \approx 1,75.10^5 cx / K$  ( $r = 0,99$ ).

Avant que les mesures à très basse température ne fussent achevées, on avait cru déceler une évolution graduelle d'une loi en  $x^2$ , qui est celle des CuFe, vers une loi en  $cx$  à partir de  $c \approx 2.10^{-3}$  (23).



[ Figure III. 7 : Température d'ordre en fonction de  $c$ .

Il semble donc que la loi en  $cx$  soit valable à partir de  $c = 0$ , autant que la précision sur la mesure de  $T_M$  à très basse température et surtout l'incertitude sur les concentrations réelles en impuretés permettent de l'affirmer.

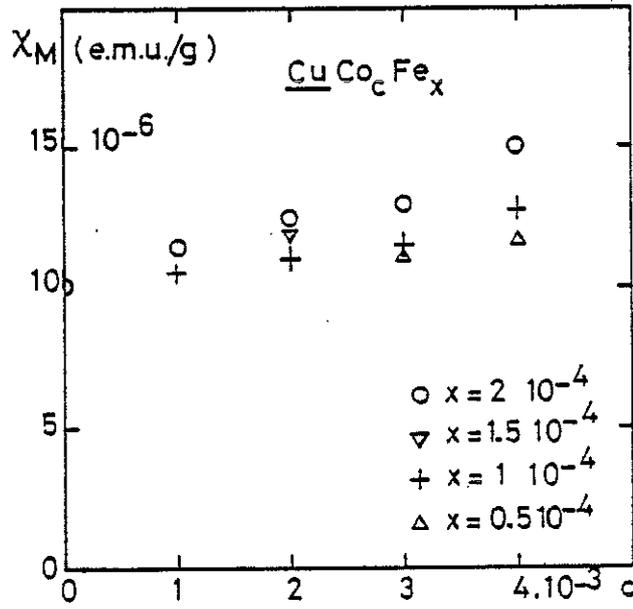
La susceptibilité à l'état ordonné est représentée figure III. 8 . On a ajouté pour  $\underline{\text{CuFe}}$  une valeur donnée par Hirschkoff et al (25).

Cette susceptibilité se met sous forme

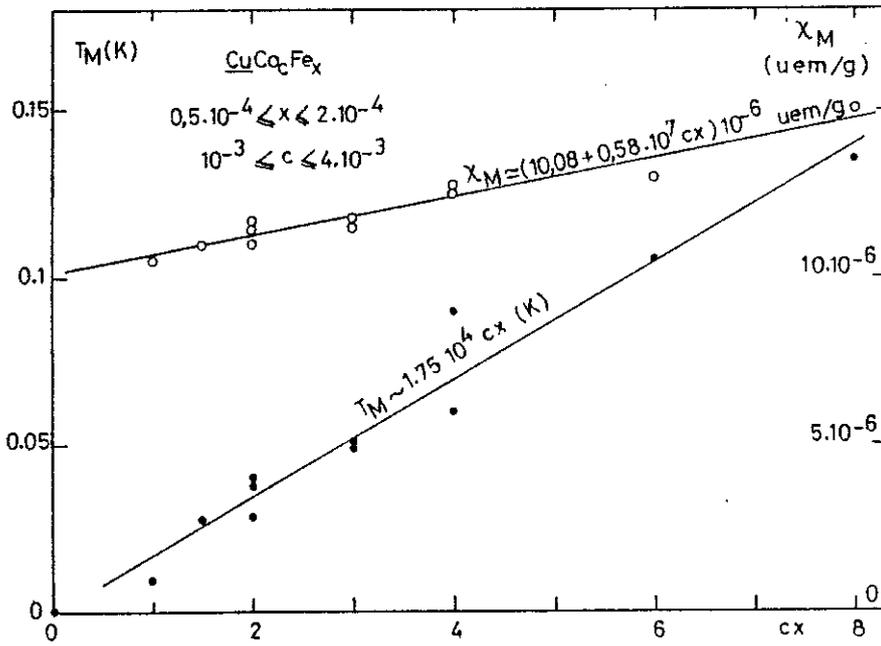
$$\chi_M \approx (10,08 + 0,58 \cdot 10^7 cx) 10^{-6} \text{ uem/g } (r = 0,97)$$

Les lois d'évolution de  $T_M$  et  $\chi_M$  en fonction de  $cx$  sont représentées figure III. 9 .

On retrouve encore une raison de souligner la parenté qui relie paires de fer et paires de fer-cobalt en revenant aux systèmes  $\underline{\text{CuFe}}_x$  et  $\underline{\text{AuFe}}_x$  pour lesquels les températures et susceptibilités à l'état d'ordre sont respectivement :



[ Figure III.8 : Susceptibilité à l'état d'ordre en fonction de  $c$ .



[ Figure III.9 : Paramètres de l'état ordonné en fonction de  $cx$ .

$$T_M = 3,5 \cdot 10^5 x^2 \text{ K} \quad \chi_M = 10 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g} \quad \text{pour } \underline{\text{CuFe}}_x (19)$$

$$T_M = 6 \cdot 10^6 x^2 \text{ K} \quad \chi_M = 2 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g} \quad \text{pour } \underline{\text{AuFe}}_x (25)$$

Le comportement de  $\underline{\text{CuCo}}_c \underline{\text{Fe}}_x$  rappelle aussi celui du système  $\underline{\text{AuCo}}_c \underline{\text{Fe}}_x$  (5) pour lequel la susceptibilité  $\chi_M$  croît linéairement avec c.

La température d'ordre  $T_M$  des  $\underline{\text{CuFe}}_x$  peut encore s'écrire selon Frossati et al :  $T_M = 5,8 \cdot 10^3 n$  où n est le nombre de paires magnétiques, soit ici  $n = 60 x^2$ . Ces mesures recourent celles de Hirschkoﬀ et al et ont été interprétées comme une confirmation de l'hypothèse que le nombre de paires magnétiques était égal au nombre de paires presque magnétiques.

Dans un  $\underline{\text{CuFe}}_x$  on a donc 2n atomes magnétiques qui s'apparient chacun avec son semblable, mais avec une interaction à longue portée qui est précisément la même que dans un  $\underline{\text{CuCo}}_c \underline{\text{Fe}}_x$ . Cela veut dire qu'un fer magnétique peut s'accoupler indifféremment avec un autre fer ou avec un cobalt mais puisque la concentration c de cobalt, c'est-à-dire la probabilité de présence d'un cobalt sur un site donné est beaucoup plus grande que la concentration x de fer, les 2n atomes de fer magnétiques ont toutes chances de s'accoupler avec 2n atomes de cobalt pour former 2n paires de fer-cobalt.

Si un cobalt est purement et simplement substitué à un fer, l'expression de Frossati s'écrit :

$$T_M = 2,9 \cdot 10^3 (2n) = 2,9 \cdot 10^3 (120cx) = 1,75 \cdot 10^5 cx$$

Et cette dernière expression est celle que vérifient précisément nos douze échantillons.

Ainsi, la moitié du nombre d'atomes de fer magnétiques -dont le moment est saturé dans  $H_0 = 60 \text{ kOe}$ - contribue à l'ordre magnétique. C'est une propriété des  $\underline{\text{CuFe}}$ .

Nous ne reprendrons pas les calculs préliminaires que nous avons présentés par ailleurs (23), donnant à partir de l'aimantation à saturation une évaluation de la fraction d'atomes magnétiques et qui donnaient un aperçu des propriétés comparées des CuCoFe et des CuFe, propriétés que nous pensons à présent bien mieux établies.

e) Commentaire

Le système CuCoFe, dans la limite très diluée, apparaît comme un cas particulier des CuFe : même portée, même mode d'interaction entre atomes magnétiques et surtout interaction indifférenciée entre Fe et Co.

Nous nous interrogerons sur deux aspects du problème :

Le premier aspect concerne les relations de la matrice CuCo avec les atomes de fer, c'est-à-dire en quoi l'adjonction de Co modifie les paramètres du milieu dans lequel baignent les impuretés pour faire qu'à cet égard, la matrice CuCo s'insère entre le cuivre, AuRu, AuTi et l'or. Cet aspect fut notre motivation initiale et nous avons vu qu'il était malaisé d'apporter autre chose que des présomptions expérimentales en guise de réponse. Cet aspect participe aussi du côté "magnétisme itinérant" du problème de l'apparition du magnétisme.

Le second aspect est dual du premier, c'est le côté "magnétisme localisé" qui fait intervenir des interactions entre atomes individualisés, qui semble plus facile à cerner, mais conserve cependant quelques points d'interrogation.

Un modèle est satisfaisant s'il décrit correctement un fait expérimental. Mais toute tentative phénoménologique est simplificatrice et se contente volontiers de comportements extrêmes. Dans ce qui précède, le plus simple était de considérer qu'un atome était soit magnétique, soit non magnétique et qu'il portait dès lors un moment maximal ou nul.

On sait cependant, lorsqu'on étudie les interactions à longue portée entre deux atomes de fer solitaires que seuls s'apparient les atomes déjà préparés à le faire et qu'on a appelés "presque magnétiques". C'est supposer que le port d'un moment est latent chez tout atome et qu'il apparaît selon l'influence du milieu. C'est une idée qui nous est familière : un atome est doté d'un spin total qui ne se manifeste qu'en présence d'un champ magnétique appliqué. Deux atomes presque magnétiques peuvent se décider l'un l'autre à devenir magnétiques. Il arrive ainsi que deux indécis prennent parti de concert.

Si donc l'atome de fer est influençable, l'atome de cobalt n'en a pas la réputation. Il ne cède qu'à la tentation grégaire.

Quand des atomes de fer et de cobalt sont en présence, on conçoit qu'un fer magnétique ou presque magnétique puisse influencer un atome de cobalt solitaire dont les convictions ne seraient pas aussi fermes qu'on l'aurait cru. On connaît alors le responsable de cette liaison fer-cobalt. Et après tout, dans l'association de deux atomes de fer on peut se demander si l'un n'était pas au départ plus motivé que l'autre ? On imagine donc bien un mécanisme causal : c'est l'idée qui a présidé à l'esquisse d'un premier modèle d'interaction à longue portée Fe-Co. On s'attendrait à ce que la portée de l'interaction fut plus faible entre Fe-Co qu'entre Fe-Fe. Or, selon toute vraisemblance, il n'est en rien : dans la formation d'une paire magnétique ou presque magnétique un fer et un cobalt semblent interchangeable en présence d'un autre fer magnétique. Qu'un fer et un cobalt s'associent sans qu'on puisse en attribuer l'initiative à l'un ou à l'autre a de quoi surprendre. Ce mécanisme d'association de deux atomes solitaires non magnétiques de nature différente n'est pas concevable a priori : comment un Fe et un Co isolés aux températures caractéristiques respectives de 30 K et 1000 K peuvent-ils former une paire magnétique à 1 K ? On comprendrait mieux que le CuCoFe se comporte d'abord en CuFe, c'est-à-dire que s'y forment les paires magnétiques de fer et que chaque atome de fer magnétique décide de s'associer à un cobalt. C'est l'hypothèse que nous avons proposée pour justifier l'expression de la température d'ordre  $T_M$ . Mais nous ne savons pas alors comment le moment est venu sur le cobalt. Il

faut donc abandonner la recherche du mécanisme causal et constater qu'il existe une énergie d'interaction assez forte pour faire apparaître un moment sur le fer et sur le cobalt. On a suggéré (26) que cette apparition du magnétisme pouvait être le résultat de la multiplication au cours du processus de refroidissement de l'alliage de paires de fer-cobalt en position de premiers voisins. C'est reprendre le vieux cheval de bataille déjà enfourché à propos des CuFe puis des CuCo. Il est vraisemblable qu'une légère préprécipitation apparait dans tous ces alliages mais qui ne modifie pas le fait fondamental dont le mécanisme reste inexpliqué : une paire de cobalt à  $T_K = 60$  K en interaction avec un cobalt à  $T_K = 1000$  K donne un triplet à  $T_K = 0,1$  K ; un fer à  $T_K = 30$  K en interaction avec un cobalt à  $T_K = 1000$  K donne une paire à  $T_K = 0,4$  K.

Quelle autre cause aussi subtile qu'une modification locale de densité d'états pourrait produire un tel effet ?

IIème partie - BIBLIOGRAPHIE des chapitres I à III

---

- 1 - J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 13 867 (1970).  
J.L. THOLENCE, Thèse Grenoble (1972).
- 2 - J.M. FRANZ, D.J. SELLMYER, Phys. Rev. 8 5 2083 (1973).  
E.C. HIRSCHKOFF, M.R. SHANABARGER, O.G. SYMKO, J.C. WHEATHLEY,  
J. Low Temp. Physics 5 545 (1971).  
H.E. Ekström, H.P. MYERS, Phys. Kondens. Matter 14, 265 (1972).
- 3 - R. TOURNIER, A. BLANDIN, Phys. Rev. Letters 24 8 397 (1970).
- 4 - E. BOUCAÏ, B. SOULETIE, J. PILON, J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys.  
Rev. B3, 3834 (1971).
- 5 - P. COSTA-RIBEIRO, Thèse Grenoble (1973).  
P. COSTA-RIBEIRO, J. SOULETIE, D. THOULOZE, Phys. Rev. Letters 24  
900 (1970)
- 6 - B. TISSIER, Thèse Grenoble (1977).  
B. TISSIER and R. TOURNIER, Sol. State Commun. 11, 895 (1972).  
J.P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24, 313  
(1970).  
B. TISSIER and R. TOURNIER, Proceedings of the International Conf.  
of Magnetism, ICM-73, Moscou 4, 86 (1973).
- 7 - J.P. PERRIER, Thèse Grenoble (1977).
- 8 - E.C. HIRCHKOFF, M.R. SHANABARGER, O.G. SYMKO, J.C. WHEATHLEY, Phys.  
Letters 34A 397 (1971).
- 9 - A. BLANDIN, J. FRIEDEL, J. Phys. Rad. 20 (1959).
- 10 - I.S. JACOBS, R.W. SCHMITT, Phys. Rev. 113. 459 (1959).
- 11 - G.J. Van DEN BERG, J. Van HERK, B. KNOOK, L.T. X Proceedings Moscow  
4 272 (1966).
- 12 - R. TOURNIER, L. WEIL, J. Phys. Rad. 23 522 (1962).
- 13 - R. TOURNIER, Thèse Grenoble (1965).
- 14 - P. LEDERER, D.L. MILLS, Phys. Rev. Letters 20, 1036 (1968).
- 15 - J.W. CHRISTIAN, The theory of transformations in metals and alloys,  
Pergamon Press (1965).  
R. KUBO, Thermodynamics, North-Holland (1967).
- 16 - A. GUINIER, C.R. Acad. Sc. 206, 1641 (1938).  
A. GUINIER, Ann. Phys. 12, 161 (1939).  
PRESTON, Proc. Roy. Soc. 62, 63 (1938).

- 17 - A. JUNQUA, Thèse Poitiers (1974).  
J. DELAFOND, Thèse Poitiers (1974).
- 18 - O. BETHOUX, B. CORNUT et M. FERRARI, Revue de Physique Appliquée 5,  
865 (1970).
- 19 - G. FROSSATI, Thèse Grenoble (1978).
- 20 - E.J. HAYES, P.A. BECK, Metallurgical Transitions 1, 3267 (1970).  
S. MISHRA, P.A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a) 19, 267 (1973).  
S. MISHRA, P.A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a) 22, 133 (1974).
- 21 - G. CHOUTEAU, R. GUERINOT, R. TOURNIER, Proc. 14th Int. Conf. Low  
Temp. Phys., edited by M. Krusius and M. Vuorio (Helsinki, Finland  
1975) North Holland Publ. Vol. 3, p. 346.
- 22 - C. HURD, J. Phys. Chem. Solids 23, 1345 (1967).
- 23 - R. GUERINOT, R. TOURNIER, AIP Conference Proceedings, Magnetism and  
Magnetic Materials, Philadelphie 337 (1975).
- 24 - K. MATHO, J. Low Temp. Phys. 35, 165 (1979)  
M.D. NUNEZ-REGUEIRO, Thèse 3ème cycle, Grenoble (1980).
- 25 - E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO, J.C. WHEATHLEY, J. of Low Temp. Phys. 5,  
155 (1971).
- 26 - R. TOURNIER, Correspondance inédite.
- 27 - E.L. CHRISTENSON, C.A. DOMENICALI, J. Appl. Phys. 32, 2450 (1961).
- 28 - B. LOEGEL, Thèse Strasbourg (1974).



C H A P I T R E I V

CHALEUR SPECIFIQUE

I - GENERALITES

1 - Objet des mesures

Les mesures magnétiques nous ont donné une certaine idée de l'alliage CuCoFe et précisé sa filiation avec les alliages CuFe et CuCo. Le fer et le cobalt ont manifesté, chacun en ce qui le concerne, le même comportement que lorsqu'ils étaient seuls dans le cuivre : on a retrouvé les impuretés isolées dont le moment n'apparaît pas, les impuretés en interaction directe ou indirecte, l'effet de la densité des états électroniques de la matrice sur l'apparition du magnétisme telle qu'on la comprend dans un modèle collectif.

S'est ajoutée une interaction fer-cobalt, certes prévisible, mais dont la prédominance apparaissait dans tous les phénomènes mesurés. Et cette interaction avait deux traits marquants :

- d'une part elle faisait jouer aux atomes de fer et de cobalt un rôle apparemment symétrique dans la formation de la paire alors que le comportement de l'atome de fer et de l'atome de cobalt isolés sont fort différents ;
- d'autre part, elle faisait apparaître une curieuse analogie dans la répartition des paires : 150 cx paires magnétiques Fe-Co et  $130 \times 2$  paires de fer magnétiques.

Quel est le facteur prépondérant de cette interaction ? Interaction à longue portée de type Ruderman-Kittel, modification de densité d'états de la matrice, effet de proximité dû à une migration d'atomes de cobalt en position de premiers voisins ? On a vu dans la première partie de ce mémoire que cette question n'était pas essentielle et qu'à des degrés divers toutes ces causes conduisaient au même effet.

Il est cependant un point à élucider : connaître le nombre d'atomes de cobalt qui portent un moment. Si ce nombre est voisin du nombre d'atomes Co appariés, on peut penser que le fer a activé la dynamique de préprécipitation du cobalt ; s'il est de l'ordre du nombre d'atomes isolés, on penchera pour une interaction indirecte.

L'une des données qui permettra de trancher est la chaleur spécifique nucléaire de l'alliage. Mais la mesure des chaleurs spécifiques prend en compte toutes les formes d'énergie et les mécanismes de mise en ordre des composants du système, tant électroniques que nucléaires. On ne raisonne plus seulement sur les propriétés spatiales et énergétiques d'un système de spins électroniques comme ce fut le cas jusqu'ici, mais sur un ensemble plus complexe que nous allons décrire aussi soigneusement que possible, mais en nous restreignant au cas précis de notre alliage.

## 2 - Composantes de la chaleur spécifique mesurée

L'alliage que nous étudions comporte des noyaux de nature différente formant un réseau. Ces noyaux sont habillés d'électrons orbitaux et d'électrons de conduction.

Nous avons un système à  $N$  atomes, tel que :

$$N = N_{\text{Cu}} + N_{\text{Co}} + N_{\text{Fe}} \quad N_{\text{Cu}} = N(1-c-x) \quad N_{\text{Co}} = Nc \quad N_{\text{Fe}} = Nx \quad c, x \ll 1$$

en équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$ . Ce système peut être considéré comme la réunion de quatre ensembles de pseudo particules, soit des particules vraies, électrons et nucléons, soit des ions, association d'électrons liés, soit des quasi particules, les phonons.

On se limitera ici à la description d'un modèle sommaire dans lequel les noyaux sont localisés sur les sites du réseau cristallographique et les électrons liés - électrons des couches complètes et électrons de valence- sont situés sur des orbitales dont les états propres corres-

pondent plus ou moins à l'ion libre. Quant aux électrons de conduction, ils obéissent à un modèle d'électrons presque libres.

On calculera l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  de chacun de ces ensembles et la chaleur spécifique correspondante  $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ .

a) Le système nucléaire

Il est formé de  $N$  noyaux localisés de spins nucléaires respectifs

$$I_{\text{Cu}} = 3/2 \quad I_{\text{Co}} = 7/2 \quad I_{\text{Fe}} = 0$$

décomposable en trois sous-ensembles dont le nombre d'éléments est respectivement  $N_{\text{Cu}}$ ,  $N_{\text{Co}}$ ,  $N_{\text{Fe}}$ . Chaque particule a un hamiltonien magnétique nucléaire proportionnel à  $\vec{I} \cdot \vec{H}_{\text{eff}}$ ,  $\vec{I}$  est le moment nucléaire,  $\vec{H}_{\text{eff}}$  est le champ effectif qui règne au site du noyau.  $\vec{H}_{\text{eff}}$  dépend essentiellement de l'habillage du noyau, c'est-à-dire du spin total  $\vec{S}$  de l'ion. Pour le cuivre  $\langle S \rangle = 0$  et comme  $I_{\text{Fe}} = 0$  seul interviendra en définitive le hamiltonien des noyaux de cobalt dont les valeurs propres sont  $E_i$ . C'est la justification principale de notre mesure. On a donc  $N_c$  noyaux localisés répartis sur les niveaux  $E_i$  selon la statistique de Boltzmann. Le calcul de leur chaleur spécifique est classique et les résultats dont nous avons besoin sont rappelés dans le titre II. La chaleur spécifique nucléaire est encore dite chaleur spécifique hyperfine.

b) Le système des électrons de conduction

Ils forment un ensemble fini de  $N(1+c+x)$  particules non localisées de spin  $1/2$  réparties sur des niveaux  $E_k$  selon la statistique de Fermi, on rappellera dans le titre III l'expression de leur contribution à la chaleur spécifique et on examinera l'influence des impuretés sur la densité des états électroniques.

c) Le système des phonons

Il s'agit d'un ensemble de quasi particules de spin nul, en nombre indéterminé qui se répartissent sur des niveaux d'énergie  $\hbar\omega_e$  selon la statistique de Bose. Leur contribution dont l'expression sera rappelée dans le titre IV constitue la chaleur spécifique du réseau.

d) Le système des électrons orbitaux

Dans le modèle ionique les électrons qui constituent l'habillage du noyau forment un ion de spin total  $\vec{S}$ , de moment cinétique orbital  $\vec{L}$ , de moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Selon les règles de Hund, on devrait trouver l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans l'état fondamental  $4F_{9/2}$  avec  $g = 1,33$  et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état  $5D_4$  avec  $g = 1,5$ , le cuivre  $\text{Cu}^+$  étant bien entendu dans l'état  $1S$ . Pour ces métaux de la première famille des éléments de transition le moment orbital est bloqué ( $\langle L \rangle = 0$ ) et le nombre effectif de magnétons de Bohr par ion libre est alors  $p = 2[S(S+1)]^{1/2}$  au lieu de  $p = g[J(J+1)]^{1/2}$ , ce qui donne  $p = 3,87$  pour  $\text{Co}^{2+}$  et  $p = 4,90$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  en assez bon accord avec les valeurs déduites des mesures sur divers sels par les mesures magnétiques. Par contre, la valeur trouvée dans la limite de l'impureté isolée pour les alliages dilués est  $p_{\text{eff}} = 1,7$  pour  $\text{Co}^{2+}$  et  $p_{\text{eff}} = 3,4$  pour  $\text{Fe}^{2+}$ . On introduit alors un spin effectif  $S_{\text{eff}}$  tel que  $p_{\text{eff}} = 2[S_{\text{eff}}(S_{\text{eff}}+1)]^{1/2}$ , soit  $S_1 = 0,49$  pour Co et  $S_2 = 1,27$  pour Fe. On n'a aucune raison de penser que le cobalt soit dans l'état  $2S_{1/2}$  et le fer dans l'état  $4S_{3/2}$  ou  $3S_1$  et si l'on conserve le terme d'ion par commodité de langage, on conçoit qu'on s'écarte notablement du modèle de l'ion libre. L'impureté isolée a moins de niveaux d'énergie que l'ion libre. On a vu que ce spin effectif était une moyenne thermique, un nombre. Si, dans un modèle d'Ising, on admet que l'impureté est décrite par un "vecteur" dont la mesure est  $S_{\text{eff}}$  et si cette impureté est placée dans un champ moléculaire  $\vec{H}_m$  son hamiltonien sera alors proportionnel à  $\vec{S}_{\text{eff}} \cdot \vec{H}_m$ .

Si les noyaux ne voient que l'écran formé par leur entourage électronique, les ions interagissent qu'ils soient ou non de même nature. Le hamiltonien magnétique électronique contiendra des termes de forme

$\vec{S}_1 \cdot \vec{H}_m$ ,  $\vec{S}_2 \cdot \vec{H}_m$ ,  $J_1 S_1^2$ ,  $J_2 S_2^2$ ,  $J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  ... et on ne saura pas écrire les intégrales d'échange  $J$  faute de maîtriser complètement les mécanismes d'interaction. On considère que  $H_m$  contient le mécanisme d'échange à longue portée et que les termes  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_{12}$  sont les intégrales d'échange usuelles.

Non seulement on ne peut prétendre connaître les valeurs propres  $E_j$  du hamiltonien magnétique mais il est difficile de réduire le système en pseudo particules dénombrables. Pourra-t-on considérer une paire d'atomes interagissant indirectement comme une seule pseudo-particule ayant un spin défini ? Une remarque s'impose cependant : les ions uniques ou appariés par effet de proximité sont localisés et les ions appariés par effet à longue portée ne sont pas assujettis au principe d'exclusion ; ils obéissent donc tous à la statistique de Boltzmann et ceci est compatible avec l'existence de spins effectifs ni entiers ni demi-entiers.

Le parti raisonnable est alors de séparer les composantes du hamiltonien en fonction de cette variable spin et de distinguer :

- Les termes linéaires  $\vec{S}_1 \cdot \vec{H}_m$ ,  $\vec{S}_2 \cdot \vec{H}_m$  qui seront traités dans un modèle d'impureté isolée avec un nombre défini de particules et qui constitueront la partie principale de l'énergie  $\langle E \rangle$ .

- Les termes bilinéaires  $\vec{J}_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  ou quadratiques  $J_1 S_1^2$ ,  $J_2 S_2^2$  qui ne concernent qu'une fraction réduite des impuretés dissoutes et qu'on pourra négliger en première approximation.

### 3 - Calcul effectif des diverses composantes

La description qui précède est incomplète : il est abusif de réduire le problème de la chaleur spécifique d'un alliage réel à un jeu de physique statistique portant sur quatre ensembles indépendants. Elle se justifie parce que nous allons séparer expérimentalement quatre composantes distinctes de la chaleur spécifique. Nous avons réduit le nombre des composantes : encore faut-il les exprimer correctement et évaluer leur importance dans le cas de nos échantillons.

II - CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE DU COBALT

1 - Expression générale

L'expression de la chaleur spécifique nucléaire molaire  $C_N$  s'obtient de façon classique en considérant les  $2I+1$  niveaux d'énergie  $E_i$  d'un atome de spin nucléaire  $I$  placé dans un champ magnétique. L'énergie moyenne d'un atome est

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp - E_i/kT}{\sum_i \exp - E_i/kT}$$

et la chaleur spécifique d'un ensemble de  $N$  atomes en équilibre avec un thermostat à température  $T$  est  $C = N \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ .

En supposant que la position des niveaux ne dépend pas de  $T$ , c'est-à-dire que la condition  $\frac{\partial E_i}{\partial T} = 0$  est satisfaite pour tout  $i$  et en prenant pour  $N$  le nombre d'Avogadro, on obtient :

$$C_N = \frac{R}{(kT)^2} \frac{\sum_i \sum_j (E_i^2 - E_i E_j) \exp \left[ - \frac{E_i + E_j}{kT} \right]}{\sum_i \sum_j \exp \left[ - \frac{E_i + E_j}{kT} \right]} \quad (1)$$

La sommation sur  $i$  et  $j$  se fait de  $-I$  à  $+I$ . Le calcul numérique de la formule (1) s'effectue à la machine une fois déterminée l'expression de  $E_i$ .

L'interaction entre noyau et électrons qui lève la dégénérescence des niveaux a une double origine :

- interaction magnétique proportionnelle à  $\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{eff}$  où  $\vec{\mu}$  est le moment nucléaire et  $\vec{H}_{eff}$  la somme des champs magnétiques qui agissent sur le noyau,
- interaction quadrupolaire électrique proportionnelle à  $\vec{\phi} \cdot \vec{q}$  où  $\vec{\phi}$  est le moment quadrupolaire nucléaire et  $\vec{q}$  le gradient de champ électrique au site du noyau.

a) Hamiltonien magnétique

En prenant la direction Oz comme axe de quantification et en supposant  $\vec{H}_{\text{eff}}$  dirigé selon cet axe, le hamiltonien magnétique s'écrit

$$\mathcal{H}_M = - \vec{\mu} \vec{H}_{\text{eff}} = - (\mu H_{\text{eff}}/I) I_z \quad (2)$$

où  $\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I}$  est le moment magnétique nucléaire et  $\vec{H}_{\text{eff}}$  est, selon Freeman et Watson (1), la somme de trois contributions principales :

- interaction de contact de Fermi, proportionnelle à  $\langle \vec{S} \rangle |\psi_s(0)|^2$  où  $\vec{S}$  est le spin de l'ion,  $\psi_s(0)$  valeur de la fonction d'onde électronique au site du noyau,
- contribution orbitale, proportionnelle à  $\langle \vec{L}/r^3 \rangle$  où  $\vec{L}$  est le moment orbital et r la distance de l'électron au noyau,
- contribution dipolaire, proportionnelle à  $\langle 3(\vec{S} \cdot \vec{r}) \frac{\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \rangle$ , les moyennes d'espace étant prises sur l'ensemble des électrons de l'atome.

Comme on le verra par la suite, l'expérimentateur s'intéressera uniquement au champ effectif qu'il peut déterminer en pratique par diverses mesures (RMN, effet Mössbauer, etc ...).

Pour le cobalt,  $\bar{\mu} = 4,6163 \mu_N$  (valeurs obtenues par RMN).

$H_{\text{eff}}$  est compris entre  $1,8 \cdot 10^5$  et  $2,25 \cdot 10^5$  oe, la valeur supérieure étant la plus généralement admise.

b) Hamiltonien d'interaction quadrupolaire

Avec le même système d'axes, le hamiltonien d'interaction quadrupolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_\phi = \frac{3e^2 Q \cdot \vec{V}_e}{4I(2I-1)} \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \frac{\eta}{3} (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (3)$$

Dans l'expression (3) on suppose la contribution  $e \frac{\partial \epsilon}{\partial z}$  prépondérante. Le paramètre  $\eta$  caractérise l'asymétrie de l'atome : il est

nul pour une symétrie sphérique ou cubique et différent de zéro pour le cobalt. D'autre part, la valeur de  $\bar{Q}$  est de l'ordre de 0,4 barns. La contribution d'interaction quadrupolaire n'est donc pas négligeable a priori. Mais le problème se complique encore du fait que les expressions (2) et (3) sont valables dans un espace à une particule, le modèle de Hartree-Fock, qui ne rend pas compte des interactions électroniques. Dans ce modèle, en effet, le hamiltonien total est la somme des hamiltoniens individuels et ignore par exemple les contributions des couches complètes qui peuvent intervenir de façon significative dans la partie magnétique et la partie électrique des interactions hyperfines. Cet aspect de la question a été traité d'une façon semi-empirique par Sternheimer (2) qui distingue le gradient de champ électrique  $\vec{\nabla}\epsilon_v$  provenant des électrons de valence et le gradient  $\vec{\nabla}\epsilon_c$  provenant du champ cristallin. Il introduit alors deux facteurs d'anti écranage  $R_q$  et  $\gamma_\infty$  et remplace  $\nabla\epsilon$  par  $(1-R_q)\vec{\nabla}\epsilon_v + (1-\gamma_\infty)\vec{\nabla}\epsilon_c$ . Les valeurs de  $R_q$  et  $\gamma_\infty$  calculées varient selon les auteurs et il nous a été difficile d'obtenir une approximation satisfaisante de l'expression (3). En considérant  $\eta$  comme terme correctif négligeable en première approximation, nous écrivons :

$$\mathcal{H}_\phi \sim \frac{3e^2 \bar{Q} \vec{\nabla}\epsilon}{4I(2I-1)} \left[ i^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \quad (4)$$

où  $i^2 = I_z^2$  - valeur que prend le moment nucléaire pour chacune des valeurs de  $i$  permises,  $I_z^2$  étant assimilé à  $I^2$  puisque poser  $\eta = 0$  revient à négliger  $I_x^2$  et  $I_y^2$ .

c) Expression simplifiée de  $E_i$

On peut alors écrire le hamiltonien total :

$$\mathcal{H}_T = - \left( \frac{\mu H_{eff}}{I} \right) i + \frac{3e^2 \bar{Q} \vec{\nabla}\epsilon}{3I(2I-1)} \left[ i^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \quad (5)$$

dont les valeurs propres ne font plus intervenir que la variable  $i$  :

$$E_i = k \left[ -a' i + P \left( i^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \right] \quad (6)$$

avec  $a' = \frac{1}{k} \frac{\mu \vec{H}_{eff}}{I}$  constante d'interaction magnétique

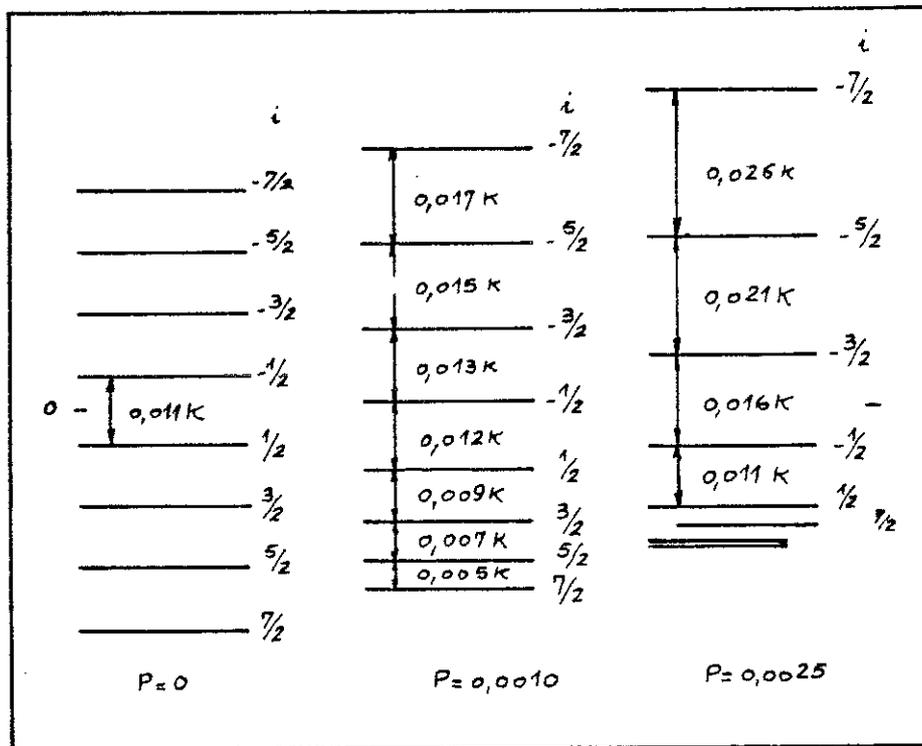
$$P = \frac{1}{k} \frac{3e^2}{3I(2I-1)} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla E}$$

constante de couplage quadrupolaire.

Ces deux constantes positives seront mesurées en Kelvins. Avec un champ effectif de  $2,25 \cdot 10^5$  oe,  $a' = 0,0109$  K. En absence de couplage quadrupolaire les niveaux Zeeman sont équidistants. L'effet du couplage joue sur l'écartement des niveaux :

$$\frac{1}{k}(E_{i+1} - E_i) = -a' + (2i+1)P.$$

Si  $P > \frac{a'}{2I+1}$ , le niveau correspondant au spin  $I$  sera au-dessus du niveau de spin  $I-1$ . C'est par exemple ce qui se produit dans l'exemple schématisé ci-dessous où le niveau  $\frac{7}{2}$  est placé entre les niveaux  $1/2$  et  $3/2$ .



## 2 - Calcul de $C_N$

Comme dans le cas classique de l'anomalie Schottky à 2 niveaux, la limite haute température est  $C_N \propto \frac{1}{T^2}$  et la limite basse température est  $C_N \propto \exp - \frac{A}{T}$ . La courbe passe par un maximum. Nous nous proposons d'étudier la limite haute température et la position du maximum en fonction de P.

Lorsque  $P = 0$ , le calcul de l'expression (1) effectué à la machine donne pour  $a' = 1,09 \cdot 10^{-2}$  K la limite  $C_N = \frac{5,18}{T^2} \cdot 10^4$  erg/mole.K et le maximum à la température  $T_M = 1,15 \cdot 10^{-2}$  K. Cette valeur, qui correspond à un champ effectif  $H_{\text{eff}} = 2,2 \cdot 10^5$  oe, est en accord avec les mesures de chaleur spécifique de Arp, Kurti et Petersen (3) qui trouvent  $C_N = \frac{5,2}{T^2} \cdot 10^4$  erg/mole.K.

Pour  $a' = 9,2 \cdot 10^{-3}$  K, le calcul donne  $C_N = \frac{3,69}{T^2} \cdot 10^4$  erg/mole.K et un maximum pour  $T_M = 1,06 \cdot 10^{-2}$  K. Cette valeur, correspondant à  $H_{\text{eff}} = 1,8 \cdot 10^5$  oe, s'accorde avec le résultat expérimental de Heer et Erickson (4) qui trouvent  $C_N = \frac{3,3}{T^2} \cdot 10^4$  erg/mole.K.

## 3 - Etude numérique en fonction de la constante de couplage P

### Cas $P = 0$

On se fixe la constante d'interaction magnétique  $a' = 0,011$  K.

Pour  $T > 10^{-1}$  K  $C_N = \frac{5,27}{T^2} \cdot 10^4$  erg/mole.K

Pour  $T < 10^{-3}$  K  $C_N = 2,70 \cdot 10^9 \exp(-\frac{0,96 \cdot 10^{-3}}{T})$ .

Le maximum de  $C_N$  est à  $T_M = 1,08 \cdot 10^{-2}$  K et vaut  $7,51 \cdot 10^7$  erg/mole.K.

Entre ces deux lois limites, la forme de la chaleur spécifique nucléaire molaire en fonction de la température est donnée sur la figure IV.1.

On vérifie par intégration numérique que :

$$\int_{10^{-3}}^{0,12} \frac{C_N(T)}{T} dT + 5,27 \cdot 10^4 \int_{0,12}^{\infty} T^{-3} dT = 17,28 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} \\ \approx R \text{ Log}(2I+1).$$

C'est l'entropie du système de spins nucléaires.

Il est intéressant de noter au passage quelques propriétés générales de ces systèmes :

- D'après (1) la température  $T_M$  du maximum est de l'ordre de  $a'$
- Si  $C_M$  est le maximum de  $C_N(T)$ , on peut définir un intervalle de températures  $\Delta T$  dans lequel se produit l'essentiel de la création

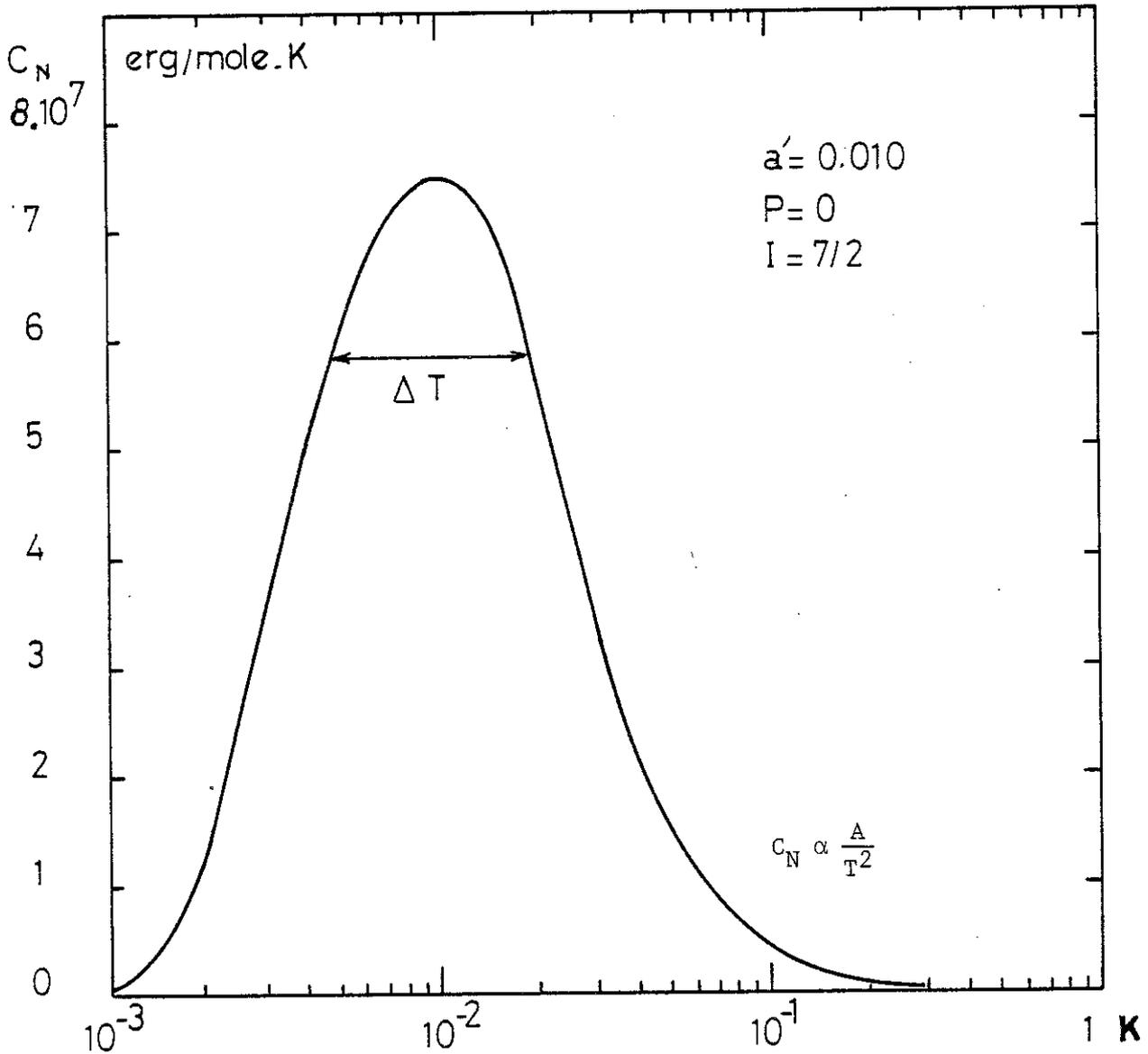


Figure IV.1: Chaleur spécifique nucléaire du cobalt

La valeur de  $a'$  est ajustée de manière à rendre compte des résultats obtenus en RMN. Seule la "queue" de l'anomalie sera accessible à l'expérience dans le cas du cobalt. Par contre, le Holmium, qui a le même spin nucléaire, a une chaleur spécifique nucléaire qui, mesurée entre 0,03 K et 10 K, permet de bien retrouver l'allure de la courbe déterminée ici.

d'entropie :

$$\int_0^{\infty} \frac{C_N(T)}{T} dT \propto \frac{C_M}{T_M} \Delta T = R \text{Log}(2I+1) .$$

Cette largeur relative de la courbe  $\frac{\Delta T}{T_M}$  ne dépend que de I et pour  $I = \frac{7}{2}$ ,  $\frac{\Delta T}{T_M} \approx 2,5$  et on trouvera toujours  $C_M \sim R \frac{\text{Log } 8}{2,5}$ .

Ces propriétés ont été vérifiées numériquement de façon très satisfaisante sur les terres rares de spin 7/2 dont l'écartement des niveaux  $a'$  est inférieur à 0,03. Pour  $a' > 0,03$ , la capacité de notre calculatrice ne permet plus de calculer la fonction de partition dans (1).

#### Cas P $\neq$ 0

On a effectué l'étude numérique de la chaleur spécifique nucléaire donnée par (1) pour différentes valeurs de P en attribuant à l'énergie  $E_i$  la valeur déduite de l'expression (6).

En se référant aux résultats expérimentaux qui permettent de déterminer à la fois  $a'$  et P, c'est à dire dans le cas où le maximum de chaleur spécifique est le plus élevé on trouve pour  $T_0$   $a' = 0,150$  K     $P = 0,021$  K    (Lounasmaa et Roach, 1962) (5)

                  0,152                    0,013                    (Van Kempen et al, 1962) (6)

pour  $H_0$   $a' = 0,320$  K     $P = 0,008$                     (Lounasmaa, 1962) (7)

L'énergie quadrupolaire est donc au plus le dixième de l'énergie magnétique.

Dans le cas du cobalt, avec  $a' = 0,011$  K, on aura donc des informations suffisantes en faisant varier P de 0 à 0,0025 K. Lorsque la constante P augmente, la température  $T_M$  décroît ainsi que le maximum  $C_M$ . Dans le cas où les niveaux d'énergie se chevauchent, on observe deux maximums.

La décroissance de  $C_N$  pour les températures inférieures à  $T_M$  est d'autant plus rapide que P est petit. Les résultats numériques sont reportés ci-après.

P	0	0.0005	0.001	0.0015	0.0020	0.0025
T <sub>M</sub>	1,08.10 <sup>-2</sup> K	8,83.10 <sup>-3</sup>	4,41.10 <sup>-3</sup>	9,45.10 <sup>-4</sup>	5,73.10 <sup>-4</sup>	4,45.10 <sup>-4</sup>
C <sub>M</sub>	7,48.10 <sup>7</sup> erg/mole.K	6,44.10 <sup>7</sup>	5,30.10 <sup>7</sup>	3,82.10 <sup>7</sup>	3,97.10 <sup>7</sup>	3,75.10 <sup>7</sup>
T' <sub>M</sub>				1,05.10 <sup>-3</sup>	1,35.10 <sup>-2</sup>	1,71.10 <sup>-3</sup>
C' <sub>M</sub>	maximum relatif			3,85.10 <sup>7</sup>	3,05.10 <sup>7</sup>	3,88.10 <sup>7</sup>

On ne donnera pas ici le tracé des diverses courbes car le plus important est de constater qu'elles sont toutes confondues pour des températures supérieures à 0,1 K et obéissent strictement à la loi en T<sup>-2</sup>. Ainsi, le couplage quadrupolaire, même s'il n'est pas négligeable, n'affecte en aucun cas les résultats de mesures de chaleur spécifique dans le domaine de validité de la loi A T<sup>-2</sup>.

On pourra exprimer le coefficient A en faisant intervenir une constante de Curie nucléaire du cobalt

$$C_N = N_0 \frac{g_N^2 I(I+1) \mu_N^2}{3k} H_{\text{eff}} \quad \text{avec } g_N^I = 4,6163.$$

$$= 1,016.10^{-6} \text{ erg/K}^2 \text{ mole}$$

cohérente avec  $\mathcal{H}_{\text{eff}} = (2,05 \pm 0,23)10^5 \text{ oe.}$

Retenons le résultat que nous appliquerons à l'alliage CuCoFe : le terme hyperfin d'un alliage contenant du cobalt en concentration c sera le produit du terme A du cobalt massif par la concentration c\* des seuls atomes de cobalt porteurs d'un moment magnétique. C'est le résultat que D. Thoulouze et P. Costa-Ribeiro avaient déjà utilisé dans leurs études sur la chaleur spécifique hyperfine des systèmes AuCo et AuCoFe. (8).

III - CHALEUR SPECIFIQUE DES ELECTRONS DE CONDUCTION

L'énergie moyenne des électrons de conduction est

$$\langle E \rangle = (2S+1) \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (1)$$

où  $\rho(\varepsilon)$  est la densité des états électroniques,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)]}$$

la fonction de distribution de Fermi-Dirac. L'énergie de Fermi  $\varepsilon_F$  est définie à  $T = 0$  quand on fixe le nombre de particules de l'ensemble :

$$N = (2S+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \quad (2)$$

Pour le cuivre, avec un modèle d'électrons libres  $\varepsilon_F = 7$  eV et dans le domaine de température qui nous concerne  $\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0)$ . La chaleur spécifique électronique  $C_E = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle$  se calcule suivant la méthode classique de Bethe et Sommerfeld et se réduit à :

$$C_E = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\varepsilon_F) T = \gamma_0 T \quad (3)$$

avec

$$\rho(\varepsilon_F) = \frac{3mzN_0}{4\pi^2} \left( \frac{V}{2zN_0} \right)^{2/3} \quad (4)$$

où  $z$  est le nombre d'électrons de conduction par atome et  $m$  la masse de l'électron.

Cependant l'ensemble des électrons de conduction n'est pas un gaz parfait de Fermi : l'interaction électrons-électron n'est pas négligeable et l'interaction électrons-phonons non plus. Aussi la chaleur spécifique  $C_E$  mesurée ne correspond pas tout à fait à l'expression (3). Chacune de ces interactions n'apporte à  $C_E$  qu'une contribution linéaire en température et de faible amplitude. Aussi convient-on de conserver les expressions (3) et (4) en remplaçant la masse  $m$  de l'électron par sa

masse effective thermique  $m^*$  et, dans le cas du cuivre, le terme  $\gamma$  déduit de la mesure est :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m^*}{m} = 1,38$$

$\gamma = 0,687 \text{ mJ/}^\circ\text{K}^2$  à laquelle correspond la densité d'états apparente :

$$\rho(\epsilon_F) = 1,819 \cdot 10^{11} \text{ états/erg.atome} = 0,291 \text{ états/eV.atome}$$

Ce sont ces valeurs qui nous serviront désormais de référence.

Le problème de chaleur spécifique électronique est classique. Il est traité en détail dans les ouvrages généraux cités en référence dans la première partie, que nous supposons familiers au lecteur.

On remarque l'identité des expressions de  $\langle E \rangle$  dans le cas discontinu de la chaleur spécifique nucléaire où les niveaux  $E_i$  sont définis et le cas continu d'un modèle de bande.

$E_i e^{-\beta E_i}$ ou $d\epsilon f(\epsilon)$	est la probabilité de trouver pour $E$ la valeur $E_i$ ou de trouver $E$ entre $\epsilon$ et $d\epsilon$
$e^{-\beta E_i}$ ou $\frac{d\epsilon}{dN} = \frac{1}{\rho(\epsilon)}$	caractérise l'état $i$ d'énergie $E_i$ ou l'état à un électron.

La question qui se pose ensuite est de savoir de quelle manière la substitution d'atomes ayant un nombre d'électrons de conduction par atomes différent de celui du cuivre va modifier la densité d'états  $\rho(\epsilon_F)$ .

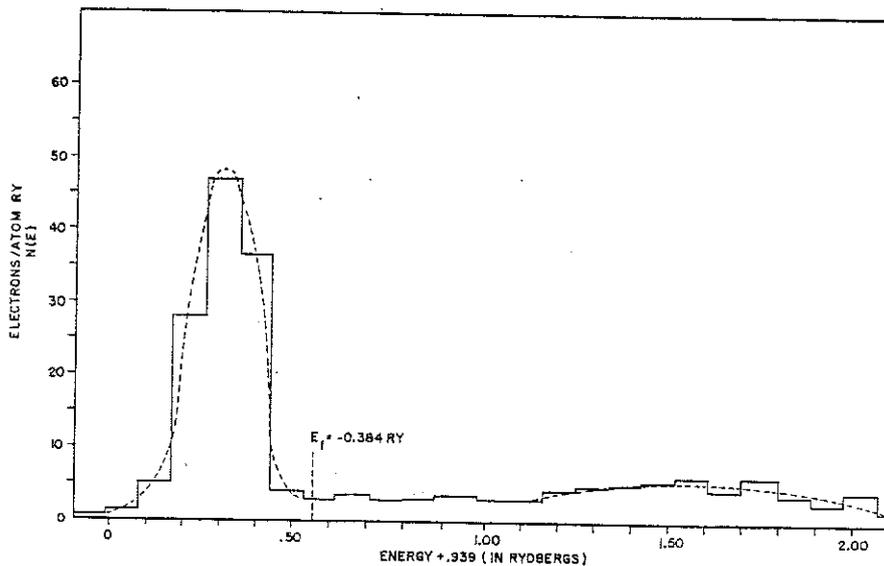
La réponse passe par l'intermédiaire d'une représentation imagée de la densité d'états qu'on peut encore exprimer par la relation

$$\rho(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\text{grad}_k \epsilon|} \quad (6)$$

où  $dS$  est l'élément d'aire de la surface de Fermi construite dans l'espace réciproque, que l'on se place dans un modèle d'électrons libres où la sur-

face de Fermi est une sphère ou dans un modèle d'électrons semi-libres où la surface de Fermi va dépendre de la structure cristallographique du réseau et revêtir une forme plus ou moins tourmentée dépendant des symétries du cristal, l'interprétation est la même : la densité des états ne représente rien d'autre que la forme du récipient qui contiendra la mer de Fermi.

Ce récipient est-il déformable ou non ? Pour des alliages très dilués dont les impuretés se trouvent aux sites du réseau, rien n'est changé quant aux symétries cristallines et la forme de la surface de Fermi se conserve : on admet que la bande de conduction est rigide et que c'est le niveau de Fermi qui va se déplacer si on modifie le remplissage de la bande.



D'après G.A. BURDICK (Phys. Rev. 129, 1 (1963)).  
1 Ry = 13,602 eV. Le niveau de Fermi est placé  
ici à 7,55 eV.

Dans ce modèle de bande rigide, le déplacement du niveau de Fermi  $d\varepsilon$  est déterminé d'après (2) par :

$$N(\varepsilon) = N(\varepsilon_F) + \left. \frac{dN}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon_F} d\varepsilon + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2N}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon_F} d\varepsilon^2$$

$$\text{où } \Delta N = \rho(\varepsilon_F) d\varepsilon + \left. \frac{d\rho}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon^2}{2}$$

mais, d'après l'histogramme de Burdick  $\left. \frac{d\rho}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon_F} = 0$

$$d\varepsilon = \frac{\Delta N}{\rho(\varepsilon_F)}$$

Si l'on substitue la proportion  $c$  d'atomes ayant par exemple 2 électrons S au lieu d'un :  $d\varepsilon = \frac{c}{\rho(\varepsilon_F)}$

$$\text{pour } c = 3.10^{-3} \quad d\varepsilon \sim 10^{-2} \text{ eV} \quad \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_F} \sim 1,5.10^{-3}$$

D'autre part, d'après (4)  $\rho_0(\varepsilon_F) \propto \rho(\varepsilon_F) \propto (zN_0)^{1/3}$ .

Si on remplace  $cN_0$  atomes de cuivre ayant  $z = 1$  électron S par  $cN_0$  atomes ayant 2 électrons s, on ne modifie pas sensiblement le volume de la sphère de Fermi si  $c \ll 1$  et on aura  $(1-c)N_0 + 2cN_0 = (1+c)N_0$  électrons de conduction. On aura donc multiplié  $\rho(\varepsilon_F)$  par un facteur  $(1+c)^{1/3} \sim 1 + \frac{c}{3}$  soit pour  $c = 3.10^{-3}$  un accroissement relatif de  $10^{-3}$ , en admettant que les électrons de conduction de l'impureté ont la même masse thermique effective que les électrons du cuivre. Il en résulte que le niveau de Fermi et la densité des états des électrons de conduction de la matrice seront peu affectés par l'adjonction d'impuretés en faible concentration.

Signalons au passage que Shimizu (10) avait montré l'influence de la forme de la densité d'états sur la condition d'apparition du magnétisme, mais que celle-ci n'avait d'incidence que si la densité d'états présentait un pic au voisinage du niveau de Fermi, comme dans le nickel par exemple. Ce ne sera pas le cas pour le cuivre.

Le modèle de bande rigide sera donc une approximation convenable pour décrire la chaleur spécifique des électrons s.

#### IV - CHALEUR SPECIFIQUE DU RESEAU

Elle est due aux phonons et s'exprime selon Debye par une expression analogue à celle de la chaleur spécifique électronique, faisant intervenir la densité des modes et la fonction de répartition de Bose-Einstein, que nous écrirons toutes simplifications faites

$$C_R = \beta \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

où  $\theta_D$  est la température de Debye qui vaut 344,5 K pour le cuivre et  $\beta$  une constante qui vaut  $\frac{12\pi^4}{5} N_0 k_B$ .

Le terme de réseau ne devient important qu'au-dessus de 1 K et ne jouera qu'un faible rôle dans les conditions particulières de nos mesures. Notons cependant que dans le solide c'est le réseau qui sert de thermostat. Les chaleurs spécifiques nucléaires seront mesurées à la température du réseau, définie au sens de la thermodynamique et ne feront pas intervenir la notion locale de température de spin comme dans les mesures de RMN par exemple.

La présence d'impuretés dans le réseau peut introduire des modes de basse fréquence localisés au voisinage des atomes d'impuretés, perturbant ainsi le spectre de phonons et pouvant apporter une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique du réseau. Kagan et Iosilevski (11) ont montré que le maximum dans la distribution des fréquences des modes localisés se produit à  $\omega_0 = \omega_D \left( \frac{M'}{M} - 1 \right)^{-1/2}$  où M et M' sont les masses molaires de la matrice et de l'impureté. Dans le cas des alliages CuCoFe, les masses molaires sont très voisines et la chaleur spécifique du réseau suivra bien la loi de Debye.

## V - CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE

Jusqu'à présent nous n'avons relié la chaleur spécifique qu'à l'énergie moyenne du système. Il nous faut nous souvenir qu'elle est aussi liée à la deuxième variable extensive fondamentale, l'entropie. C'est le lien avec l'entropie, mesure du désordre, qui sera le mieux perçu pour traduire la notion de chaleur spécifique magnétique, tandis que le lien avec l'énergie permettra de la calculer.

La raison en est peut-être qu'on traduit le plus commodément par la pensée une interaction magnétique par un couplage vectoriel. A mesure qu'on descendra en température, on obtiendra un couplage de plus en plus serré entre impuretés et ensuite un couplage de plus en plus serré entre impureté et électron de conduction. A cette mise en ordre est associée une chaleur spécifique  $C_M = T \frac{dS}{dT}$ . On appellera chaleur spécifique magnétique celle qui est liée à l'interaction entre impuretés et chaleur Kondo ou chaleur spécifique de l'impureté isolée celle qui est liée à la compensation du moment de l'impureté par l'électron de conduction.

### 1 - Chaleur spécifique de l'impureté isolée

Ce problème a été abordé quelques années après que Kondo ait découvert l'anomalie de diffusion qui explique les résultats expérimentaux en résistivité et en susceptibilité magnétique. Une pléiade de théoriciens s'y est essayée, en appliquant la méthode de l'équation de mouvement au modèle d'échange s-d (12-19). Nous donnons une esquisse de la méthode suivie par Bloomfield et Hamann.

On utilise une fonction de Green retardée à un électron

$$G_{kk'}^R(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\delta_{kk'}}{(\omega - \epsilon_k + i\delta)} + \frac{t^R(\omega)}{(\omega - \epsilon_k + i\delta)(\omega - \epsilon_{k'} + i\delta)} \right] \quad (1)$$

où  $t^R(\omega)$  est une matrice à une particule exprimant la diffusion sans

fluctuation de spin, comme dans la théorie usuelle de la diffusion à une particule.

Et on exprime l'énergie interne moyenne du système :

$$\langle E \rangle = -4 \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \omega f(\omega) I_m G_{kk'}^R(\omega) \quad (2)$$

où  $f(\omega)$  est la fonction de distribution de Fermi.

$\langle E \rangle$  est une énergie libre mesurée à partir de l'énergie de Fermi.

En faisant l'hypothèse que la densité d'états de la bande de conduction est une lorentzienne de largeur  $D$ , on transforme l'équation (2) :

$$\langle E - E_0 \rangle = 2iD \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega d\omega}{(\omega + iD)^2} \cdot \rho(\epsilon_F) t^R(\omega) \left[ f(\omega) - \frac{1}{2} \right] \quad (3)$$

où  $E_0$  est l'énergie en l'absence d'impureté et  $\rho(\epsilon_F)$  la densité des états au niveau de Fermi.

Le calcul de l'expression (3) et de la chaleur spécifique qui s'en déduit n'a pu se faire numériquement que pour un spin  $\frac{1}{2}$ . Les résultats obtenus par les auteurs sont reproduits figure IV.2

Dans la limite  $\frac{T}{T_K} \ll 1$  on a  $C_M \propto \left(\frac{T}{T_K}\right)^{0,57}$  qui rejoint un calcul d'Anderson (20) donnant  $C_M \propto \left(\frac{T}{T_K}\right)^{1/2}$ , valeur que les auteurs considèrent comme une valeur limite.

Suivant les approximations faites d'autres auteurs proposent une variation linéaire en  $\frac{T}{T_K}$  (21)

$$C_M = \frac{2\pi k_B}{3} \frac{T}{T_K} \quad (\text{Nagaoka et al ; Kurata et al}) \quad (4a)$$

$$C_M = \frac{8\pi k_B}{9 J} \frac{T}{T_K} \quad (\text{Klein}) \quad (4b)$$

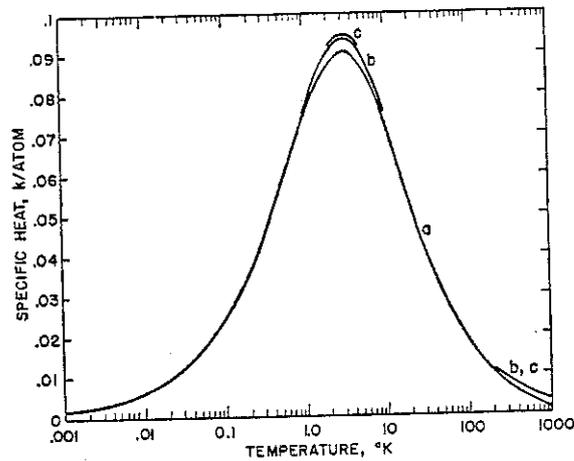


Figure IV.2 : Chaleur spécifique magnétique calculée ( $S = 1/2$ ).

a)  $T_K = 10$  K     $D = 2 \cdot 10^4$  K     $\gamma = -0,125$   
 b)  $T_K = 10$  K     $D = 10^5$  K     $\gamma = -0,105$   
 c)  $T_K = 1$  K     $D = 2 \cdot 10^4$  K     $\gamma = -0,097$

$\gamma = J\rho/N$  est une constante de couplage sans dimension.  $J$  est l'intégrale d'échange s-d. La chaleur spécifique est mesurée en  $k_B$ /atome d'impureté.  
 (D'après Bloomfield et Hamann).

ou encore une variation logarithmique (22,23) :

$$C_M = \frac{\pi^2 S(S+1)k_B}{\text{Ln}^4(T/T_K)} \quad (\text{Suhl et al ; Zittartz et al ; Kondo}) \quad (4c)$$

$$C_M \propto T \text{Ln}\left(\frac{T_K}{T}\right) \quad (\text{Applebaum et al}) \quad (4d)$$

L'aire comprise sous la courbe de la figure IV.2 donne la variation d'entropie entre haute et basse température. Elle est ici de  $0,45 k_B$  par impureté alors que pour un spin  $1/2$  on attendrait  $k_B \text{Ln}2 = 0,69 k_B$ . Il semble que l'écart observé soit imputable aux hypothèses simplificatrices introduites successivement dans le calcul. On rappelle dans la figure IV.2 l'ordre de grandeur de la température de Kondo de quelques impuretés de transition et les limites basse température de quelques approximations citées plus haut.

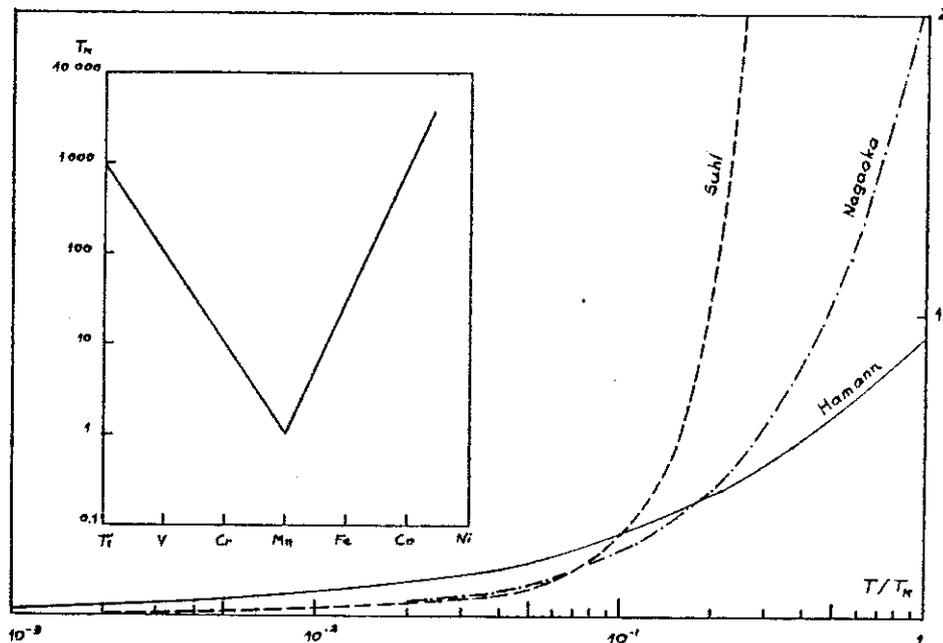


Figure IV.3 : Quelques approximations basse température de la chaleur spécifique magnétique de l'impureté isolée dans le cuivre.

Il n'est pas possible d'obtenir une fonction  $C_M$  traduisant la variation continue d'entropie entre  $T \ll T_K$  et  $T \gg T_K$ .

Il semble que l'accord se soit fait entre les théories de Nagaoka et de Bloomfield-Hamann. On admet que la chaleur spécifique soit de forme  $C_M \propto \left(\frac{T}{T_K}\right)^n$   $0,5 < n < 1$  et qu'elle présente un maximum au voisinage de  $\frac{T}{T_K} = \frac{1}{3}$ .

Comme on devait s'y attendre, les résultats expérimentaux dépendent de la concentration : les expressions proposées par les différents auteurs ne sont valables que pour les très faibles concentrations en impuretés.

On notera ainsi que les mesures de Triplett et Philipps sur CuCr très dilués (de 20 à 50 ppm d'impuretés) vérifient remarquablement les résultats de Bloomfield-Hamann sur deux décades de température (24) tandis que les mesures des mêmes auteurs (25) et de Brock et al (26)

sur CuFe montrent une variation linéaire de la chaleur spécifique magnétique jusqu'à 1 K pour des concentrations en impuretés inférieures à 200 ppm.

Il est clair que l'expression (3) se réfère à un type d'impureté et que le calcul numérique qui permet d'exprimer la chaleur spécifique fait intervenir les paramètres relatifs à cette seule impureté. Supposons que ce calcul soit étendu à un spin  $S$  quelconque : on pourra alors traiter en toute généralité le problème d'un alliage contenant plusieurs types d'impuretés avec une énergie totale  $\langle E_1 - E_0 \rangle + \langle E_2 - E_0 \rangle + \dots$ .

Nous n'en sommes pas là. On peut simplement s'attendre à obtenir dans le cadre des théories de Nagaoka, Bloomfield-Hamann une chaleur spécifique linéaire ou quasi-linéaire dans le domaine  $T < T_K$  comme contribution de l'impureté isolée de chaque type.

## 2 - Chaleur spécifique des impuretés en interaction

La distribution aléatoire d'impuretés de spins  $S_1$  et  $S_2$  en interaction à longue portée rend le calcul de l'énergie moyenne difficile à traiter en toute généralité. On a vu plus haut qu'il fallait recourir à une hypothèse de champ moyen  $H_m$  et négliger les termes de couplage direct. Dans ces conditions ne subsisteront que les contributions proportionnelles à  $\vec{S}_1 \cdot \vec{H}_m$  et  $\vec{S}_2 \cdot \vec{H}_m$  où nous conviendrons de prendre pour modules de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  leurs valeurs effectives déduites des mesures magnétiques. Il faudra de plus tenir compte de la distribution  $P(H_m, T)$  du champ effectif qui traduit la répartition des impuretés en interaction.

Dans ces conditions l'énergie thermique de  $cN$  impuretés de spin  $S$  réparties aléatoirement sur  $N$  sites est

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= - \frac{cN}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dH_m P(H_m, T) g \mu_B S H_m B_S(\eta) \\ &= - \frac{cS}{2} \Phi(H_m, T, S) \end{aligned} \quad (5)$$

où le facteur  $\frac{1}{2}$  est introduit pour éviter de compter les interactions deux fois et  $B_S(\eta)$  est la fonction de Brillouin avec  $\eta = g\mu_B H_m/kT$ .

Dans le cas de deux types d'impuretés différentes  $H_m$  et  $P(H_m, T)$  se conservent et on aura dans le cas de  $\underline{\text{CuCo}}_c \text{Fe}_x$  par exemple

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2} \left[ cS_1 \phi(H_m, T, S_1) + xS_2 \phi(H_m, T, S_2) \right] \quad (6)$$

expression dans laquelle on a supposé  $c \gg 150 c^3$  comme dans l'appendice III. On en déduit :

$$C_M = -\frac{1}{2} \left[ cS_1 \frac{\partial}{\partial T} \phi(H_m, T, S_1) + xS_2 \frac{\partial}{\partial T} \phi(H_m, T, S_2) \right] \quad (7)$$

soit :

$$C_M = \frac{R}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dH_m \left\{ (c+x) \left[ \frac{\eta^2}{4} P(H_m, T) \frac{1}{\text{sh}^2 \frac{\eta}{2}} + \frac{\eta T}{2} \frac{\partial P}{\partial T} \coth \frac{\eta}{2} \right] \right. \\ \left. + \left[ \eta^2 P(H_m, T) - \eta T \frac{\partial P}{\partial T} \right] \left[ c \frac{(S_1 + \frac{1}{2})^2}{\text{sh}^2 (S_1 + \frac{1}{2}) \eta} + x \frac{(S_2 + \frac{1}{2})^2}{\text{sh}^2 (S_2 + \frac{1}{2}) \eta} \right] \right\}$$

A température  $T$ , la contribution prédominante à la chaleur spécifique provient des spins pour lesquels  $H_m \sim \frac{kT}{\mu_B}$ . On aura de plus  $C_M \rightarrow 0$  pour  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$  d'où une courbe en cloche dont on ne pourrait préciser la forme qu'à partir de l'intégration numérique de l'équation (7). A des températures faibles comparées à la largeur de la distribution  $P(H_m, T)$  on peut développer  $P(H_m, T)$  au voisinage de  $H_m = 0$ ,  $T \rightarrow 0$ . On obtient alors :

$$C_M \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda^2 d\lambda}{\text{sh}^2 \lambda} \cdot P(0, 0) \frac{k}{g\mu_B} \left[ c \frac{S_1}{S_1 + \frac{1}{2}} + x \frac{S_2}{S_2 + \frac{1}{2}} \right] RT \quad (8)$$

c'est-à-dire une variation linéaire en température. On peut remarquer dès maintenant que la partie linéaire en température de la chaleur spécifique sera constitué pour l'essentiel de la chaleur spécifique électronique de la matrice, modifiée par la densité des états électroniques des impuretés

à laquelle s'ajouteront les contributions magnétiques des impuretés isolées et des impuretés en interaction.

### 3 - Contribution des amas ferromagnétiques

Nous traitons ici les paires d'atomes de fer et les triplets d'atomes de cobalt en position de premiers voisins comme cas particuliers des amas ou clusters qui sont à l'origine du superparamagnétisme.

Dans un modèle de grains fins, chaque monodomaine de volume  $V$  a un moment magnétique moyen  $n\mu_B$  ( $n \geq 2 \times 1,27$  pour Fe ;  $n \geq 3 \times 0,85$  pour Co) dont la direction fait un angle  $\theta$  avec la direction du champ moyen et possède une énergie d'anisotropie  $K(\theta)$ . L'amas est alors soumis à un champ effectif  $H_o = \frac{2KV}{n\mu_B}$  de l'ordre de  $10^3$  Oe pour Fe et Co.

Ce problème a été étudié par Schröder et Cheng (27) qui appliquent le modèle d'Einstein à ces amas et trouvent comme chaleur spécifique

$$C = N_k \theta^2 \frac{e^\theta}{(e^\theta - 1)^2} = Nk f(\theta) \quad (9)$$

où  $\theta = \frac{T_E}{T}$   $T_E = \frac{2\mu_B H_o}{k}$  est la température d'Einstein qui vaut environ  $10^{-1}$  K pour Co et Fe. On a donc

$$\begin{aligned} C_1 &\cong 73 c^3 R f(\theta) \text{ pour Co} \\ C_2 &\cong 6 x^2 R f(\theta) \text{ pour Fe} \end{aligned} \quad (10)$$

et la variation d'entropie due aux clusters entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  est alors :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_1 + C_2) \frac{dT}{T} = -R(6x^2 + 73c^3) \int_{T_1}^{T_2} \frac{\theta e^\theta d\theta}{(e^\theta - 1)^2} \quad (11)$$

On utilisera les expressions (10) et (11) pour évaluer l'ordre de grandeur de la correction à apporter à la chaleur spécifique pour tenir compte de la préprécipitation

## VI - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### 1 - Les échantillons

On a mesuré des échantillons de composition  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}$ ,  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ ,  $\underline{\text{CuCo}}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$ .

Le premier a été choisi de manière à mesurer la contribution du cobalt à la chaleur spécifique électronique du cuivre, le nombre d'atomes de cobalt magnétiques dans le cuivre, et à déterminer ensuite l'effet du fer dans la matrice  $\underline{\text{CuCo}}$ .

Les deux échantillons contenant du fer doivent présenter une contribution magnétique appréciable.

Les échantillons utilisés sont ceux-là mêmes qui ont subi les mesures magnétiques déjà décrites. Ils ont été soumis à deux recuits successifs sous atmosphère d'hydrogène, l'un à 950°C pendant trois heures, l'autre à 650°C pendant vingt-quatre heures, recuits suivis d'une trempe à l'eau. Ils ont été ensuite conservés dans l'azote liquide et ramenés à la température ambiante pendant la durée nécessaire au montage de l'échantillon, soit environ quatre heures. Leur retour à la température de l'azote liquide s'est fait dans le cryostat de mesure : la descente en température est assez lente et dure une dizaine d'heures.

### 2 - Technique de mesure

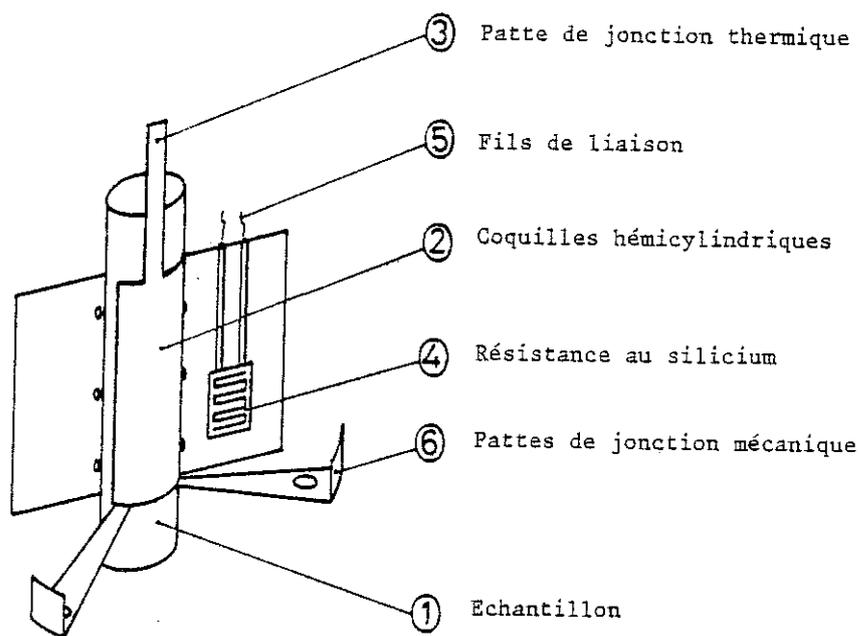
L'appareil de mesure utilise deux étages de désaimantation adiabatique. Il a été décrit antérieurement (28) et est utilisé couramment au laboratoire.

Une résistance de chauffage R parcourue par un courant  $i$  pendant la durée  $\Delta t$  fournit l'énergie  $Q = Ri^2\Delta t$  à l'échantillon de masse  $m$ , de chaleur spécifique massique  $C$  et à l'équipage de mesure de capacité calorifique  $M_c$ , élevant ainsi leur température de  $\Delta T$  telle que  $Q = (mC + M_c)\Delta T$ . Le retour à la température d'équilibre de la source froide par l'intermédiaire de la fuite thermique  $\rho$  se fait selon la loi  $T = \Delta T \exp - \frac{T}{\rho C}$ . On enregistre la température de l'échantillon pendant l'apport d'énergie et pendant sa restitution à la source froide. Le dépouillement des résultats se fait par une méthode de graphique et la capacité calorifique de l'équipage de mesure est donnée par un étalonnage préalable.

Les alliages étudiés ici ont une bonne conductivité thermique, en pratique celle du cuivre, qui permet d'atteindre rapidement l'équilibre en température et d'avoir des constantes de temps de l'ordre d'une centaine de secondes.

L'énergie parasite apportée, soit par conduction des fils soit par les vibrations mécaniques inévitables, à l'ensemble formé par la source et l'échantillon est de l'ordre de 2 erg/mm et la température est mesurée à  $10^{-4}$  K près.

L'échantillon (1) est ligaturé entre deux minces coquilles hémicylindriques de laiton (2). Une fuite thermique est constituée par un fil de 0,1 mm de diamètre et de 7 cm de long solidaire de la source froide et relié à une coquille comportant une patte (3). Les coquilles sont munies d'ailettes servant de support à des résistances au silicium (4) en liaison par les fils (5) au pont de mesure de température. Les coquilles assurent la liaison mécanique de l'échantillon au 2ème étage de désaimantation. Elles sont munies de pattes (6) qui reposent sur des supports de nylon assurant l'isolement thermique de l'échantillon. (voir page suivante).



L'échantillon  $\text{CuCo}_{0,3}$  a été mesuré entre 24,5 mK et 200 mK avec quelques points jusqu'à 1,2 K. Le terme hyperfin apparaît au-dessous de 30 mK et le terme linéaire au-dessus de 115 mK.

L'échantillon  $\text{CuCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$  a été mesuré entre 30,2 mK et 420 mK avec quelques points jusqu'à 1,2 K. Le terme hyperfin apparaît au-dessous de 35 mK et le terme linéaire au-dessus de 500 mK.

L'échantillon  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  a été mesuré tout d'abord entre 29,6 mK et 1695,6 mK de façon à bien déterminer la chaleur électronique et par suite la chaleur magnétique. Le terme hyperfin n'apparaissant qu'au-dessous de 31 mK, il a fallu atteindre une température plus basse et augmenter la résolution de la mesure. C'est donc sur un second échantillon de même composition nominale et de masse double de celle du premier que les mesures aux plus basses températures ont été faites. Les mesures effectuées à plusieurs mois d'intervalle sur deux échantillons différents ont donné des résultats remarquablement concordants.

Ces mesures, longues et délicates, ont été menées à bien grâce à la collaboration de M. Vadorpe et B. Picot.

VII - RESULTATS EXPERIMENTAUX

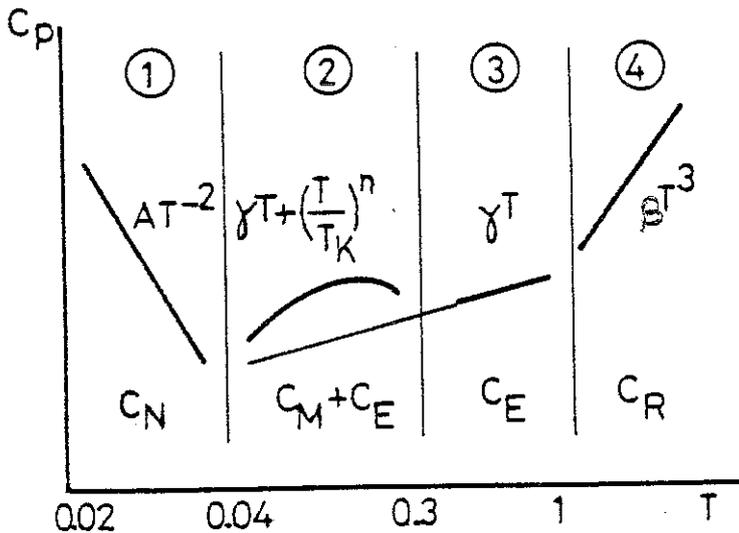
1 - Séparation des diverses composantes de la chaleur spécifique mesurée

Les résultats des mesures entre 20 et 500 mK sont reportés sur la figure IV.4. La chaleur spécifique mesurée  $C_p$  est la somme des composantes

- $C_N$  : chaleur spécifique nucléaire ou hyperfine
- $C_E$  : chaleur spécifique électronique
- $C_R$  : chaleur spécifique du réseau
- $C_M$  : chaleur spécifique magnétique

dont nous avons précisé et la signification et l'expression théorique.

On tiendra compte par la suite de la chaleur spécifique due aux amas ferromagnétiques qui n'interviendront que comme une correction négligeable. Ces composantes ne sont pas superposées dans tout le domaine de température : la chaleur spécifique des échantillons  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  et  $\text{CuCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$  mesurée dans l'intervalle [0,02 - 1,3 K] permet de distinguer quatre domaines :



- 1) [0,02-0,04] où prédomine  $C_N = AT^{-2}$
- 2) [0,04-0,3] où apparaît la chaleur spécifique électronique  $C_E = \gamma T$ , bosse due à la chaleur  $C_M$ .
- 3) [0,3-1] partie linéaire où prédomine la chaleur spécifique électronique  $C_E$
- 4) [1-1,3] domaine où la chaleur spécifique du réseau  $C_R = \beta T^3$  apparaît nettement.

Dans le domaine (1), la chaleur magnétique électronique  $C_M$  est nulle : le système électronique est en ordre et ne contribue pas à la variation d'entropie. La chaleur spécifique du réseau  $C_R$  est négligeable au-dessous de 1 K. Il reste donc :

$$C_p \cong AT^{-2} + \gamma T \quad (12)$$

On va donc chercher la meilleure approximation pour placer les points expérimentaux sur la courbe  $C_p T^2 = f(T^3)$  et obtenir ainsi les coefficients A et  $\gamma$ . Cette courbe est pratiquement linéaire jusqu'à  $T^3 = 3$  soit  $T \sim 1,5$  K. C'est une approximation "haute température" qui n'est pas perturbée par la "bosse magnétique".

Dans les domaines (3) et (4) on va avoir ensuite :

$$C_p \cong \gamma T + \beta T^3 \quad (13)$$

C'est l'approximation de Debye-Sommerfeld. On obtient les coefficients  $\gamma$  et  $\beta$  en cherchant la meilleure approximation de la courbe  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ . Il conviendrait ensuite de reprendre les points au-dessous de 1 K et de chercher la meilleure approximation de  $(C_p - \beta T^3)T^2 = f(T^3)$  pour affiner les valeurs de A et  $\gamma$ . En fait les deux dépouillements précédents ont donné comme nous le verrons par la suite, des valeurs concordantes de  $\gamma$ .

La chaleur spécifique magnétique est alors :

$$C_M = C_p - AT^{-2} - \gamma T - \beta T^3 \quad (14)$$

Il faudra toutefois effectuer sur le terme  $\gamma$  une correction due à la contribution magnétique selon les expressions (4a) et (8).

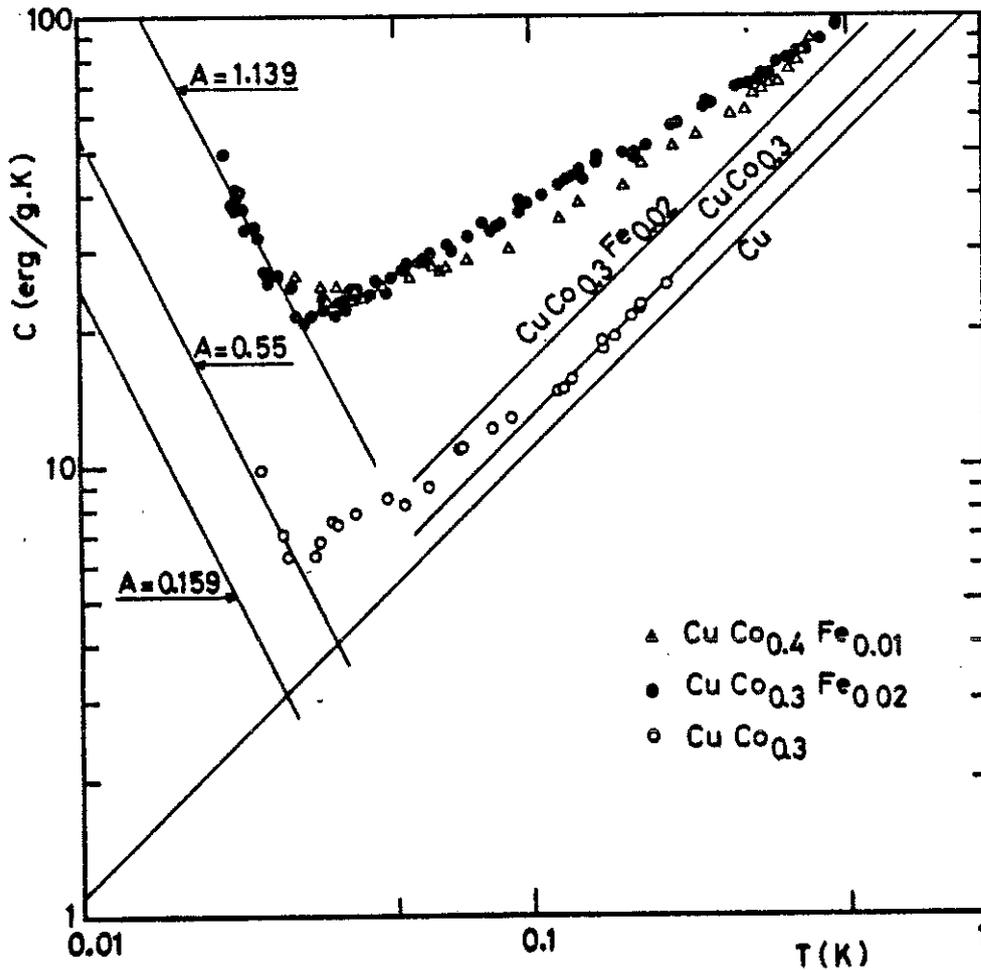


Figure IV.5 : Chaleur spécifique massique d'alliages  $\text{CuCo}_x\text{Fe}_x$ . On a représenté sur la partie droite de la figure la chaleur spécifique du cuivre antérieurement et la chaleur spécifique électronique des alliages  $\text{CuCo}_{0,3}$  et  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ , celle-ci déduite des mesures faites à plus haute température.

Sur la partie gauche, on notera que le coefficient A donné à titre indicatif est exprimé en  $\text{erg/mole.K}^2$ .

2 - Chaleur spécifique nucléaire. Application : nombre d'atomes de cobalt porteurs d'un moment magnétique.

Pour les alliages mesurés, on observe seulement la fin de la région où  $C_N = \frac{A}{T^2}$ . La remontée apparaît bien pour l'alliage  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ , elle est seulement esquissée pour les deux autres. Une analyse serrée des conditions de l'expérience et la comparaison avec d'autres séries

de mesures effectuées sur d'autres échantillons par divers expérimentateurs nous ont conduit à adopter les valeurs suivantes

$$C_N = \frac{1,139}{T^2} \text{ erg/K}^2 \cdot \text{mole} \quad \text{pour l'alliage } \underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$$

$$C_N = \frac{0,55}{T^2} \text{ erg/K}^2 \cdot \text{mole} \quad \text{pour la matrice } \underline{\text{CuCo}}_{0,3}$$

On peut calculer la constante  $A_0$  pour la matrice en supposant l'alliage parfaitement désordonné. C'est le produit de la constante déterminée plus haut pour le cobalt massif, soit  $A = 5,27 \cdot 10^4$  erg/mole par la concentration  $c^*$  des atomes de cobalt appartenant à un groupe de trois proches voisins au moins. Pour un désordre parfait  $c^* = 3 \times 50c^3$  et on obtient  $A = 0,213$  erg/mole. Cette valeur se trouve ramenée à  $A = 0,312$  erg/mole pour l'alliage le mieux désordonné qu'on sache obtenir par la méthode préconisée par Tissier.

On constate ici que le nombre d'atomes magnétiques dans la matrice  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}$  est de l'ordre de  $3 \times 129c^3$ . Cette valeur n'est pas surprenante : on se souvient qu'en modifiant très légèrement les conditions de ses traitements thermiques, Tissier passait de 156 à 96 triplets.

Il y a toujours une certaine préprécipitation dans l'alliage qui représente au mieux 50 % des atomes magnétique quand on prend le maximum de précautions. Or si le temps de montage de l'échantillon dans la canne de mesures magnétiques est de quelques minutes et si cet échantillon passe en quelques minutes supplémentaires de la température ambiante à la température de l'hélium liquide il en va tout autrement pour les mesures de chaleur spécifique : on a rappelé qu'il fallait au moins quatre heures pour monter l'échantillon dans son support et une dizaine d'heures pour l'amener à la température de l'azote liquide.

D'après les hypothèses de Perrier sur la dynamique de la préprécipitation dans le système  $\underline{\text{CuCo}}$  il est vraisemblable que l'échantillon n'est pas tout à fait dans le même état de désordre quand on le

soumet à des mesures magnétiques puis à des mesures thermiques. Il serait cependant hasardeux de prétendre évaluer la proportion d'atomes de cobalt subissant une préprécipitation pendant la durée du montage de l'échantillon. On admettra pourtant que ce mécanisme joue de la même façon pour les deux échantillons  $\underline{\text{CuCo}}_c$  et  $\underline{\text{CuCo}}_c\text{Fe}_x$ , ce qui est plausible à condition que le fer n'active pas la préprécipitation du cobalt.

On se rappellera aussi que l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  a été mesuré en chaleur spécifique sur 2 échantillons différents, montés dans les mêmes conditions et qui ont donné des résultats parfaitement reproductibles, indiquant par là que la dynamique de préprécipitation était bien la même. Nous avons omis de le vérifier par une nouvelle mesure magnétique.

Seconde remarque -et l'observation en a déjà été faite à propos de  $\underline{\text{PtCo}}$ - est que les résultats obtenus par mesure de chaleur spécifique font toujours apparaître une concentration d'atomes magnétiques supérieure à celle qu'on déduit de mesures magnétiques. La raison en est que s'il existe des appariements antiferromagnétiques les atomes placés dans un champ magnétique seront orientés pour  $N^+$  d'entre eux dans le sens du champ et pour  $N^-$  dans le sens opposé. L'aimantation mesurée sera proportionnelle à  $N^+ - N^-$  tandis que la chaleur spécifique correspondante sera proportionnelle à  $N^+ + N^-$  et ne fera pas la distinction entre le sens des moments.

Il est donc tout à fait plausible, sans même invoquer la remarque qu'on vient de faire de trouver dans l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3} 129c^3$  triplets magnétiques au lieu de  $73c^3$  et la comparaison entre le terme A des deux échantillons donnera la concentration d'atomes de cobalt rendus magnétiques par interaction avec le fer. Pour l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$   $c^* = \frac{1,139 - 0,55}{5,27 \cdot 10^4} = 1,12 \cdot 10^{-5}$ .

Quelles indications complémentaires peut-on espérer des mesures effectuées sur l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$  ?

L'appareil de mesure ne nous permettait pas de descendre assez bas en température pour observer la remontée de chaleur spécifique et déterminer le coefficient A comme cela a été possible avec l'autre alliage. Il nous aurait donc fallu employer la même procédure, refaire un autre échantillon, essayer d'atteindre de nouveau une température à la limite des possibilités de l'appareil. Il est clair que ce genre de mesure ne se conçoit désormais que sur un réfrigérateur à dilution et qu'il nous faut nous contenter des résultats obtenus sur  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  et  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}$  qui vont nous donner des ordres de grandeur suffisants.

Si nous nous reportons au tableau III de l'appendice II, l'unité étant la p.p.m, l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  contient :

2887	atomes Co isolés
192	atomes Fe isolés
102	atomes Co appariés
3,4	atomes Co appartenant à une paire Fe-Co
0,44	atomes Fe appariés
3,7	atomes Co appartenant à des triplets Co

alors que nous trouvons un nombre de Co rendus magnétiques compris entre 11,2 qui provient des mesures directes et 15,7 si on avait le meilleur désordre.

Notons que le nombre de Co correspondant au nombre de paires Fe-Co magnétiques, nombre de paires déduit des mesures magnétiques, serait de l'ordre de 90.

Le nombre d'atomes Co portant un moment, tel que nous le révèle la mesure de chaleur hyperfine, ne correspond à aucun des résultats que nous attendions. Nous allons cependant trouver une nouvelle analogie avec le système  $\underline{\text{CuFe}}$ .

Commentant des mesures de RMN et de chaleur spécifique hyperfine effectuées sur cet alliage très dilué, N.E. Phillips (29) remarque que celles-ci ne font apparaître que  $24 \times 2$  paires magnétiques au lieu de  $130 \times 2$  dans le domaine de température RKKY et  $65 \times 2$  au voisinage de 0 K. Il conclut que, dans le domaine de mesure de la chaleur hyperfine, seules subsistent les interactions d'atomes proches voisins.

On peut songer à étendre cette hypothèse à nos alliages. Dans le domaine de température où sont effectuées les mesures magnétiques, l'interaction Ruderman -Kittel donne naissance à 150 cx paires Fe-Co magnétiques. Dans le domaine de température où est mesurée la chaleur hyperfine, la plupart des moments des atomes de Fe sont compensés, l'interaction à longue distance n'intervient pratiquement plus et seuls restent magnétiques les atomes Co qui ont un Fe premier ou à la rigueur second voisin.

Dans CuFe, Philipps décèle 18 % du nombre de paires d'impuretés donné par le modèle de Tholence et Tournier.

Dans CuCoFe nous décelons 17 % du nombre de paires Fe-Co déduit des mesures magnétiques.

### 3 - Chaleur spécifique électronique et chaleur spécifique du réseau

On trouve comme coefficient de la partie linéaire de la chaleur spécifique dans les domaines (1) et (2) :

$$\gamma = 1,073 \text{ mJ/K.mole} = 168,9 \text{ erg/g.K} \text{ pour } \underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$$

$$\gamma = 1,070 \text{ mJ/K.mole} = 168,6 \text{ erg/g.K} \text{ pour } \underline{\text{CuCo}}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$$

$$\gamma = 0,810 \text{ mJ/K.mole} = 128,6 \text{ erg/g.K} \text{ pour } \underline{\text{CuCo}}_3$$

Tandis qu'une mesure préliminaire effectuée sur un échantillon de cuivre de provenance différente donnait 0,700 mJ/K.mole pour Cu en bon accord

avec la valeur moyenne  $0,696 \pm 0,009$  mJ/mole des résultats de différents auteurs.

Dans les domaines (3) et (4) où seul l'échantillon  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  a été mesuré de façon suivie, la courbe  $\frac{C_P}{T} = f(T^2)$  est linéaire au-delà de 0,9 K et on trouve pour l'approximation de Debye-Sommerfeld

$$\gamma = 169,7 \text{ erg/g.K} \quad \beta = 10,30 \text{ erg/g.K}^3$$

Pour le cuivre pur on avait obtenu  $\beta = 7,50 \text{ erg/g.K}^3$ .

En ce qui concerne le terme électronique, le cuivre a un électron s par atome ; le cobalt et le fer en ont chacun deux. Pour les faibles concentrations d'impuretés on peut admettre

$$\gamma(c,x) \cong \gamma(0,0) + c \frac{\partial \gamma}{\partial c} + x \frac{\partial \gamma}{\partial x} \cong \gamma(0,0) [1+(c+x)]$$

c'est-à-dire que la contribution purement électronique sera très faible et l'accroissement linéaire de  $\gamma(c,x)$  sera dû pour l'essentiel aux contributions magnétiques.

Si l'adjonction de 3000 ppm de cobalt au cuivre entraîne une augmentation de 18,6 erg/g.K on doit trouver pour  $\underline{\text{CuCo}}_{0,4}$   $\gamma = 134,8 \text{ erg/g.K}$ . De même l'adjonction de 200 ppm de fer à l'alliage  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}$  entraîne une augmentation de 60 erg/g.K on doit obtenir pour  $\underline{\text{CuCo}}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$   $\gamma = 164,8 \text{ erg/g.K}$ , ce qui est en accord acceptable avec la valeur mesurée.

On note cependant que la contribution par ppm de fer en présence de cobalt est environ 50 fois plus importante que la contribution par ppm de cobalt, ce qui veut bien dire que l'essentiel de l'accroissement de  $\gamma$  est dû au mélange s-d.

On tire de ces résultats expérimentaux une conclusion pratique que nous utiliserons par la suite pour évaluer les chaleurs spécifiques

magnétiques : le terme  $\gamma$  est sensiblement le même pour les deux alliages et l'erreur commise en prenant pour  $\underline{\text{CuCo}}_{0,4}\text{Fe}_{0,01}$  la valeur de  $\beta$  déterminé pour  $\underline{\text{CuCo}}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  sera négligeable dans le domaine de température où la chaleur magnétique est importante.

Comparons encore ces résultats à ceux obtenus sur CuFe par N.E. Phillips et ses collaborateurs (26) dans un domaine de température où la chaleur magnétique est faible ( $\Delta C_m = 6,63 \cdot 10^{-2}$  erg/K.ppm) et où la variation linéaire en température est bien marquée. On obtient dans une gamme de concentration comprise entre 81 et 2700 ppm Fe  $\Delta\gamma \sim 11$  erg/K.ppm Fe alors que nous avons pour Co dans Cu  $\Delta\gamma = 0,4$  erg/K.ppm Co et pour Fe dans CuCo  $\Delta\gamma = 13,2$  erg/K.ppm Fe. On observe bien le même effet du point de vue magnétique, quand on ajoute du fer à un CuFe ou à un CuCo.

A titre de vérification, reprenons les expressions (4a) et 8. L'expression (4a) nous donne

$$\Delta\gamma = 0,17 \text{ erg/K.ppm Co}$$

$$\Delta\gamma = 5,8 \text{ erg/K.ppm Fe}$$

Pour obtenir une valeur numérique de l'expression (8) on prend

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda^2 d\lambda}{\text{sh}^2 \lambda} \approx 3,3 ; P(0,0) \approx \frac{1}{c}$$

ce qui donne

$$\Delta\gamma \sim 3,2 \text{ erg/K.ppm}$$

soit au total  $\Delta\gamma \approx 9,2$  erg/K.ppm qui est du bon ordre de grandeur.

#### 4 - Chaleur spécifique magnétique

a) Variation de la chaleur spécifique magnétique  $C_M$  en fonction de la température

La chaleur spécifique magnétique est donnée par l'expression (14)

$$C_M = \Delta C = C_p - AT^2 - \gamma_e T - \beta T^3$$

dans laquelle  $\gamma_e$  est la chaleur spécifique des électrons de conduction c'est-à-dire à peu près celle du cuivre.

On donne sur la figure IV.6 la variation de  $C$  pour les deux échantillons mesurés jusqu'à 1 K. On a reporté sur la même figure les variations de la susceptibilité initiale de façon à mettre en évidence une propriété bien connue des verres de spins concernant les positions relatives du maximum de susceptibilité statique et du maximum de chaleur spécifique magnétique. On retrouve encore ici une parenté avec CuFe.

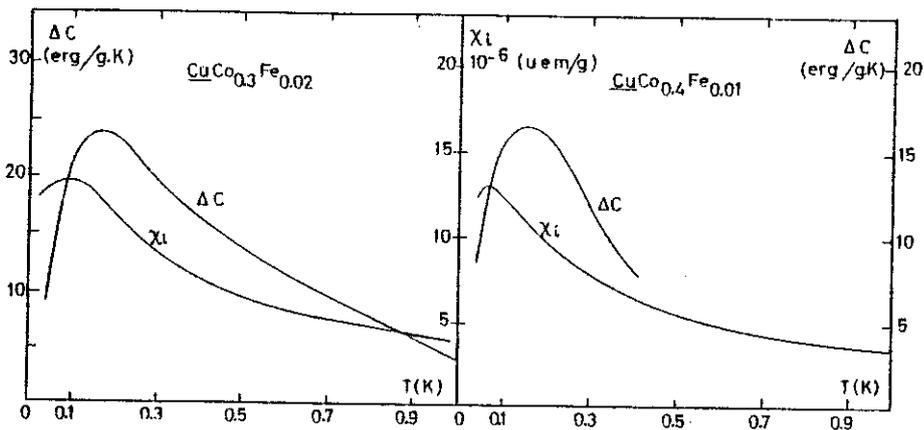


Figure IV.6 : Chaleur spécifique magnétique en fonction de T  
 a) alliage  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$  b) alliage  $\text{CuCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,02}$   
 On notera pour chaque alliage la position du maximum de susceptibilité et celle du maximum de chaleur spécifique. Si le maximum de susceptibilité est sensiblement le même pour les deux alliages la variation d'entropie est plus rapide pour l'alliage le plus concentré en cobalt.

b) Expression de  $\Delta C$

On dispose pour CuFe de nombreuses mesures qui mettent en évidence la relation qui existe entre la forme de  $\Delta C$  et la concentration en fer. Nous prendrons à ce titre d'exemple celles de Franck et al (31)

et celles de Triplett et al déjà citées.

Les premières sont faites entre 0,4 et 30 K pour des concentrations allant de  $8.10^{-5}$  à  $27.10^{-4}$  : suivant la concentration en fer celui-ci est magnétique et  $\Delta C$  présente une bosse significative ou bien il n'est pas magnétique et il n'existe pas de variation d'entropie dans le domaine de température considéré.

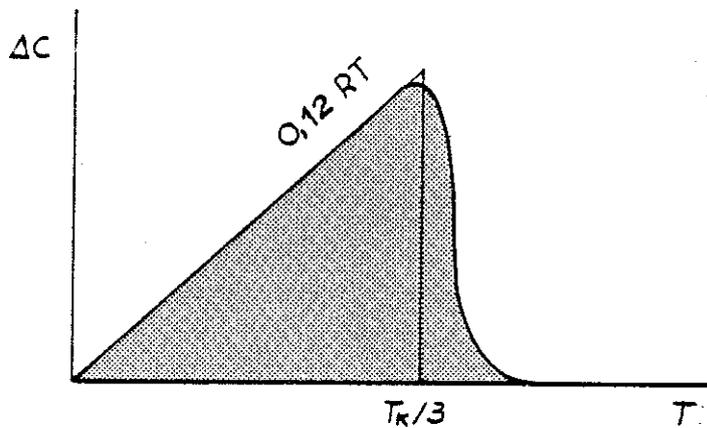
Les secondes mesures ont permis à Triplett de montrer que pour  $c > 2.10^{-3}$  la chaleur spécifique magnétique  $\Delta C$  suivait une loi d'échelle  $\frac{\Delta C}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$  caractéristique d'interactions magnétiques en  $\frac{1}{3}$ , tandis que pour des concentrations inférieures  $\frac{\Delta C}{c}$  présente un maximum vers 10 K indépendant de  $c$ , ce comportement étant lié à la compensation du moment magnétique du fer.

Tholence a compris que les deux situations coexistaient dans un même alliage. L'analyse de ses mesures magnétiques l'a conduit à décomposer la concentration  $c$  d'impuretés en impuretés isolées non magnétiques de concentration  $c' \sim ce^{-520c}$  et en impuretés appariées magnétiques de concentration  $c'' \sim c(1-e^{-520c})$ . La contribution  $\Delta C$  de ces dernières à la chaleur spécifique suivait la loi d'échelle  $\frac{\Delta C}{c''} = f\left(\frac{T}{c''}\right)$ .

Il était dès lors justifié de séparer la chaleur  $\Delta C$  en deux parties :

- une concentration due aux impuretés isolées, proportionnelle à leur concentration, linéaire en température jusqu'à  $T \sim \frac{TK}{3}$  ;
- une concentration due aux impuretés magnétiques de forme  $\Delta C \approx T \frac{4S^2}{2S+1}$   
où  $S$  est le spin effectif de l'impureté.

De notre côté, faute d'avoir mesuré la chaleur  $\Delta C$  d'un nombre suffisant d'échantillons  $\underline{\text{CuCo}}_c\text{Fe}_x$ , il ne nous est pas possible de vérifier l'existence d'une loi d'échelle de forme  $\frac{\Delta C}{c^*} = f\left(\frac{T}{c^*}\right)$  avec  $c^* \propto cx$ . Un calcul sommaire permet cependant de retrouver en gros l'allure de  $\Delta C$ .



Dans la limite de l'impureté isolée, d'après Triplett

$$\Delta C = \frac{R}{8,32} T = 3,49R \frac{T}{T_K} \text{ J/mole.K}^2$$

En admettant que  $\Delta C$  décroisse très rapidement après avoir atteint son maximum à  $T = \frac{T_K}{3} = 10 \text{ K}$  l'entropie magnétique associée est alors

$$S = \frac{R}{8,32} \int_0^{\infty} \frac{\Delta C dT}{T} \approx \frac{R}{8,32} \int_0^{10} dT = 1,20R \text{ J/mole Fe}$$

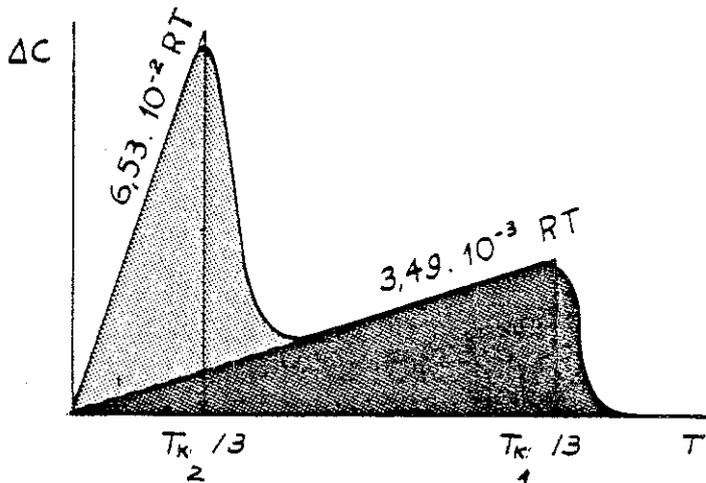
qui est du même ordre de grandeur que

$$S = R \log(2s+1) = 1,26R \text{ J/mole Fe avec } s = 1,27$$

Le cobalt, quant à lui, a une température caractéristique  $T_{K1} = 1000 \text{ K}$ . Supposons qu'il suive la même loi, en accord avec Bloomfield-Hamann. Sa chaleur spécifique est alors  $\Delta C = 3,49 \cdot 10^{-3} RT$  et avec la même hypothèse que pour le fer

$$S = 3,49 \cdot 10^{-3} R \int_0^{\infty} \frac{\Delta C dT}{T} \approx 3,49 \cdot 10^{-3} R \int_0^{300} dT = 1,05R \text{ J/mole Co,}$$

du même ordre de grandeur que  $S = R \log(2S+1) = 0,99R \text{ J/mole Co}$  avec  $s = 0,85$ . En l'absence de toute autre donnée expérimentale cette évaluation ne semble pas déraisonnable.



Si l'on étend le raisonnement aux paires de cobalt avec  $T_{K2} = 68 \text{ K}$  et  $s = 1,7$  on trouve  $S \approx \frac{3,49}{3} R = 1,16R$  et

$$R \log(2s+1) = 1,48$$

On prendra comme contribution

approximative des paires  $\Delta C = \frac{1,48}{68} 3 RT J/K^2$  mole Co, ce qui donne pour  $\Delta C$  l'allure schématisée ci-avant.

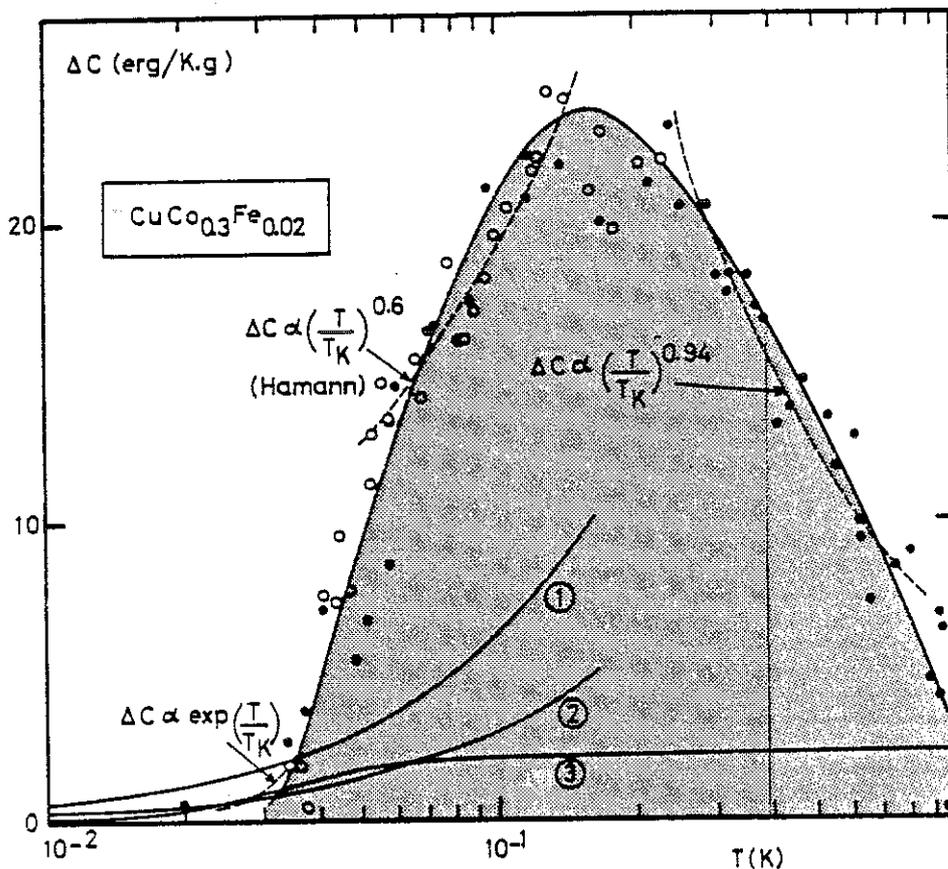


Figure IV.7 : Chaleur spécifique magnétique de l'alliage  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ . Les courbes numérotées représentent les approximations basse température de la figure IV.3. Les courbes pointillées sont données à titre de comparaison avec des expressions proposées par divers auteurs.

c) Analyse de la chaleur spécifique magnétique de l'alliage  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ . Entropie associée aux interactions magnétiques

La contribution magnétique  $\Delta C$  est représentée sur la figure IV.7. Comme  $\Delta C = C_{\text{mesurée}} - \gamma_0 T - \beta T^3 - AT^{-2}$  et que chacun des termes est affecté d'une erreur on ne s'étonnera pas de trouver une assez forte

dispersion des points de mesure. La courbe continue est une approximation empirique.

La chaleur magnétique présente un maximum vers 158 mK qui correspond approximativement à la valeur  $\frac{T_K}{3}$  obtenue à partir des mesures de susceptibilité initiale.

Après une croissance exponentielle dans un petit intervalle de température [30-46,5 mK] où  $\Delta C = 1,217 \cdot 10^{-2} \exp(149T) \text{ erg/K.g}$   $\sim \exp(\frac{T}{T_K})$ , on obtient dans l'intervalle [46,5-195 mK] une chaleur spécifique magnétique  $\Delta C = 80,17 T^{0,62} \text{ erg/K.g}$  voisine de la forme proposée par Bloomfield-Hamann  $\Delta C \sim (\frac{T}{T_K})^{0,57}$  et enfin dans l'intervalle [195-950 mK]  $\Delta C = 6,33 T^{-0,94} \text{ erg/K.g}$  soit  $\Delta C \sim \frac{T_K}{T}$ .

Ces approximations faites sur des valeurs de  $\Delta C$  déjà fort dispersées n'ont qu'un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,9. Elles sont portées sur la figure IV.7 à titre de comparaison avec les expressions du paragraphe V.1. On a pris pour valeur de  $\gamma$  celle de  $\text{CuCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,02}$ . La variation d'entropie associée aux interactions magnétiques, calculée à partir des approximations précédentes, est alors :

$$\Delta S = 53,71 \text{ erg/g} = 4,10 \cdot 10^{-5} R \text{ J/mole}$$

Si l'on prend comme valeur de  $\gamma$  celle du cuivre, la variation d'entropie supplémentaire correspondant à la partie linéaire de la chaleur spécifique magnétique est :

$$\Delta S' = (1,073-0,700) \frac{R}{8,314} \cdot 10^{-3} \int_{0,03}^{0,95} dT = 4,13 \cdot 10^{-5} R \text{ J/mole}$$

Cette variation  $\Delta S$  comprend :

- la variation d'entropie des impuretés isolées  $\Delta S$
- la variation d'entropie due au amas ferromagnétiques  $\Delta S_2$
- la variation d'entropie due aux interactions Fe-Co ;  $\Delta S_3$

L'évaluation de  $\Delta S_1$  se fait à partir des approximations linéaires effectuées plus haut. On a successivement :

$$\Delta C = [0,12 \times 192 + 3,49 \cdot 10^{-3} \times 2887 + 6,53 \cdot 10^{-2} \times 102] 10^{-6} RT = 3,98 \cdot 10^{-5} RT$$

$$\Delta S_1 = 3,98 \cdot 10^{-5} \int_{0,03}^{0,158} dT = 0,51 \cdot 10^{-5} R \text{ J/mole.}$$

L'évaluation de  $S_2$  se fait à partir de l'expression (11)

$$\Delta S_2 = (6x^2 + 73c^3)R \int_{\theta_2}^{\theta_1} \frac{\theta e^\theta}{(e^\theta - 1)^2} d\theta \approx (6x^2 + 73c^3)R \int_{\theta_2}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta}$$

Cette approximation étant vérifiée pour  $T \geq 0,1$ .

$$\Delta S_2 \approx (6x^2 + 73c^3)R \text{ Log } \frac{T_2}{T_1} = 3,41(6x^2 + 73c^3)R \text{ J/mole} \\ = 0,75 \cdot 10^{-5} R \text{ J/mole}$$

Si nous comparons cette valeur à celle obtenue en attribuant aux paires Fe un spin effectif  $2 \times 1,27$  et aux triplets de cobalt un spin effectif  $3 \times 0,85$  soit  $\Delta S_2' = 6x^2 R \text{ Log } 6,08 + 73c^3 R \text{ Log } 6,10 \sim 1,81(6x^2 + 73c^3)R$  J/mole on s'aperçoit que la contribution calculée pour  $\Delta S_2$  est probablement majorée et qu'elle doit être assez proche de celle due à la précipitation réelle de l'alliage.

La contribution due aux interactions Fe-Co est alors de  $6,96 \cdot 10^{-5} R$  J/mole. Compte tenu des approximations faites elle ne doit pas être connue à mieux de 20 % près.

Si l'on reprend l'hypothèse simple d'une équipartition de  $n$  paires ferro et antiferromagnétiques, leur entropie est

$$\Delta S = \frac{nk}{2} \{ \text{Log} [2(S_1+S_2)+1] + \text{Log} [2(S_1-S_2)+1] \} = 1,133 \text{ nR}$$

ce qui donne  $n \cong 6,11 \cdot 10^{-5}$  paires Fe-Co soient les 2/3 environ de la répartition  $n = 150cx$  paires Fe-Co.

Tout ce que l'on peut dire en vérité est que les calculs sont cohérents, que l'on atteint de bons ordres de grandeur qui ne contredisent pas nos hypothèses.

Il semble difficile d'aller plus loin avec un alliage ternaire.

CONCLUSION GLOBALE

Nous avons exprimé en guise de conclusion à la première partie de ce mémoire notre motivation initiale et indiqué les difficultés expérimentales à surmonter pour mettre en évidence un effet dont la réalité ne faisait aucun doute mais d'une ténuité aux faibles concentrations qui pouvait inspirer certaines réserves. Nous avons choisi par la suite un autre système et d'autres conditions expérimentales et nous n'avons rencontré qu'un aspect différent du même problème et conservé la même conviction.

Le modèle de Friedel, reformulé par Anderson constitue une base solide pour la compréhension du problème de l'apparition d'un moment magnétique sur une impureté. Les généralisations qui en ont été faites montrent que l'adjonction de nouvelles impuretés de transition au voisinage d'une impureté en un site donné modifie seulement la largeur de l'état lié virtuel en ce site, quels que soient la nature des impuretés ajoutées et leur mode d'interaction. Ce problème statique est donc résolu par la donnée du potentiel intra-atomique et de la largeur de l'état lié virtuel, inverse de la densité des états.

Il était cependant intéressant d'entrer dans le détail du mécanisme d'interaction et notre travail a montré que les oscillations de densité de charge produites par des impuretés telles que le ruthénium, le titane, le cobalt, dans des conditions où elles ne sont pas magnétiques, étaient en mesure de modifier la condition d'apparition du magnétisme sur le fer.

Ces impuretés ajoutées à des alliages déjà bien connus avaient chacune leurs particularités auxquelles il a fallu adapter les méthodes d'investigation. Il a fallu aussi éliminer les effets secondaires au regard de notre étude pour s'assurer enfin que l'explication logique était celle que nous proposons.

Pour de faibles adjonctions de Ru et Ti dans AuFe très dilué, l'effet se traduit par un renforcement important de la susceptibilité du fer au voisinage de la température de Kondo, particulièrement pour Ru. Il se complique néanmoins par la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction dès que la concentration dépasse  $2.10^{-3}$  pour le titane. De plus les interactions magnétiques entre atomes de fer qui se produisent par l'intermédiaire de ces mêmes électrons se superposent à basse température aux effets induits par les impuretés non magnétiques.

Un apport de Co dans CuFe entraîne l'apparition de paires Fe-Co dont la contribution à l'aimantation à saturation est grande devant celles des paires de fer et des triplets de cobalt qui ont été mises en évidence antérieurement. L'existence de ces paires, formées par deux éléments qui ne devraient pas être magnétiques pris individuellement, posait un problème en soi qui a trouvé sa solution à travers un mécanisme dont on peut imaginer deux étapes : l'induction réciproque d'un moment sur le fer et sur le cobalt grâce aux oscillations de Friedel accompagnée du couplage de ces moments par interaction à longue portée.

Cette dernière explication paraît confirmée par les mesures consécutives à divers traitements thermiques montrant que la précipitation du cobalt n'est en rien modifiée par la présence du fer à faible concentration et par les mesures de chaleur spécifique hyperfine qui attribuent au cobalt un moment moyen beaucoup plus faible que celui dû à un effet de proximité.

La description statistique de l'alliage CuCoFe que nous avons tentée afin de proposer une expression analytique de l'aimantation à saturation amène à constater une surprenante analogie de la distribution spatiale des paires Fe-Co et des paires de fer de l'alliage CuFe. Ainsi, dès que les oscillations de Friedel ont fait apparaître un moment sur les atomes de fer et de cobalt, rien ne distingue, au moment près, une sorte de paire d'une autre.

Les propriétés de verre de spins de cet alliage, que nous n'avons pas complètement exploitées, renforcent encore cette analogie.

A travers des situations expérimentales très différentes, nous avons rencontré les mêmes mécanismes fondamentaux dont l'importance relative faisait apparaître tel caractère aux dépens de tel autre. Nous nous sommes efforcé de réduire le problème à ses données essentielles.

Il n'y a donc rien de nouveau dans ce travail dont la seule justification, hormis l'hommage rendu aux grands devanciers, est de montrer que les propriétés des alliages dilués des métaux de transition sont globalement comprises et qu'une connaissance plus fine de ces propriétés n'est possible qu'à un prix prohibitif.

N'est-ce pas un résultat positif ?



- IIème Partie -

Bibliographie du Chapitre IV

- 1 - A.J. FREEMAN, R.B. FRANKEL, *Hyperfine Interactions*, Ac. Press, New York (1967)  
A.J. FREEMAN, R.E. WATSON dans la précédente référence p. 53.  
O.V. LOUNASMAA, id. p. 467.
- 2 - R.M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* 86, 316 (1954) ; *Phys. Rev.* 132, 1637 (1966). Consulter également les références données par Freeman et Watson dans (1).
- 3 - V. ARP, N. KURTI, R. PETERSEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 2, 388 (1957).
- 4 - C.V. HEER and R.A. ERICKSON, *Phys. Rev.* 108, 896 (1957).
- 5 - O.V. LOUNASMAA and P.R. ROACH, *Phys. Rev.* 128, 622 (1962).
- 6 - H. VAN KEMPEN, A.R. MIEDEMA, and W.J. HUIKAMP, *Physica* 30, 229 (1964).
- 7 - O.V. LOUNASMAA, in *Hyperfine Interactions*, Freeman A.J. and Frankel R.B., Eds., Academic Press, New York, 467 (1967).
- 8 - P. COSTA-RIBEIRO, Thèse Grenoble (19 ).
- 9 - G.A. BURDICK, *Phys. Rev.* 129, 1 (1963).
- 10 - SHIMIZU M., *Proc. Phys. Soc.* 84, 397 (1964).
- 11 - Yu KAGAN and Y.A. IOSILENSKII, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 45, 819 (1963) ; (English Transl. : *Soviet Phys.-JETP* 18, 562 (1964)).
- 12 - D.R. HAMANN, *Phys. Rev.* 158, 570 (1967).



- 13 - S. ENGELBERG, Phys. Rev. 139, A1194 (1965).
- 14 - Y. YOSIDA, H. MIWA, Phys. Rev. 144, 375 (1966).
- 15 - Y. YOSIDA, Phys. Rev. 147, 223 (1966) ; Progr; Theoret. Phys. (Kyoto) 36, 875 (1966) ; J. KONDO, Phys. Rev. 154, 644 (1967).
- 16 - Y. NAGAOKA, Phys. Rev. 138, A1112 (1965) ;  
Y. NAGAOKA, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 37, 13 (1967).
- 17 - H. SUHL, Phys. Rev. 138, A515 (1965) ; Physics 2, 39 (1965) ; Phys. Rev. 141, 483 (1966) ; H. SUHL and D. WONG, Physics 3, 1 (1967) ;  
H. SUHL, in Proceedings of the International School of Physics "Enrico-Fermi", Course 37 (Academic Press Inc., New York, 1967).
- 18 - M. FOWLER, Phys. Rev. 160, 463 (1967).
- 19 - P.E. BLOOMFIELD, D.R. HAMANN, Phys. Rev. 164, 856 (1967).
- 20 - P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 164, 352 (1967).
- 21 - NAGAOKA, YOSUKE, Progr. Theoret. Phys. 37, 13 (1967) ;  
A.P. KLEIN, Phys. Lett. 26A, 57 (1967) ;  
KURATA, YASUYUKI, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 43, 621 (1970).
- 22 - H. SUHL, and D. WONG, Physics 3, 17 (1967).  
J. ZITTARTZ and E. MÜLLER-HARTMANN, Z. Physik 212, 380 (1968).  
J. KONDO, in Solid State Physics, Seitz, F., Turnbull, D., and Ehrenreich, H., Eds., Academic Press, New York, 183 (1969).
- 23 - J.A. APPELBAUM and J. KONDO, Phys. Rev. Lett. 19, 906 (1967).
- 24 - B.B. TRIPLETT and N.E. PHILLIPS, Proc. XIIth Int. Conf. Low-Temperature Physics, Tokyo, 1970.



- 25 - B.B. TRIPLETT, N.E. PHILLIPS (cf. Tholence).
- 26 - J.C.F. BROCK, J.C. HO, G.P. SCHWARTZ and N.E. PHILLIPS, LT11 2, 1229 (1968), Solid State Commun. 8, 1139 (1970).
- 27 - K. SCHRODER and C.H. CHENG, J. Appl. Phys. 31, 2154 (1960) ;  
K. SCHRODER, J. Appl. Phys. 32, 880 (1961).
- 28 - D. THOULOZE, Thèse Grenoble (1967).
- 29 - N.E. PHILLIPS "Concentration of "magnetic" impurities in CuFe"  
communiqué en prépublication (1980).
- 30 - N.E. PHILLIPS, C.R.C. Critical Review in Solid State Sciences (1971).
- 31 - J.P. FRANCK, F.D. MANCHESTER, D.L. MARTIN, Proc. Roy. Soc. (London)  
263A, 494 (1961).



APPENDICE I

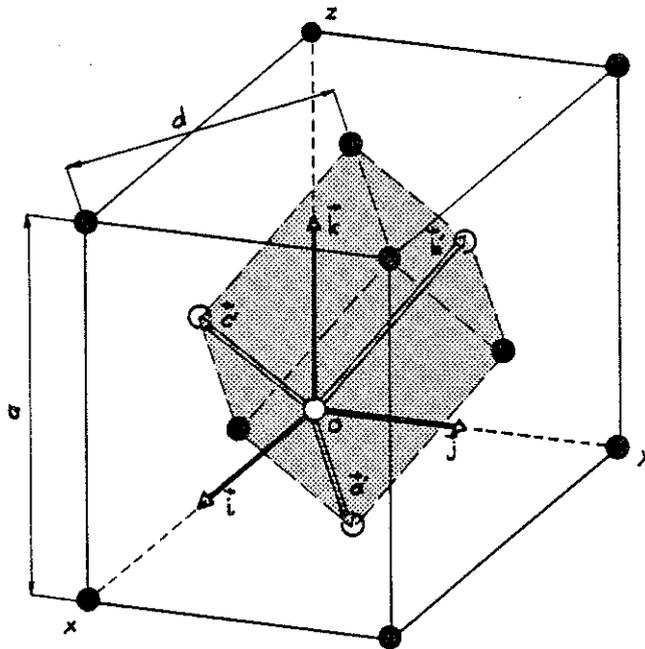
Note sur la structure cristallographique et le modèle liquide

Les vecteurs de base du réseau sont  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  et tout site du réseau a la position

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}' + n_2 \vec{b}' + n_3 \vec{c}' \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N} .$$

Ces vecteurs de base définissent la maille élémentaire du réseau. Son volume est  $\frac{a^3}{4}$  et elle contient 4 sites propres. Le nombre de sites par unité de volume est  $\frac{4}{a^3}$  ;  $a$  est le paramètre du réseau qui mesure 3,61 Å dans le cuivre.

$$d = 2,55 \text{ \AA}$$



L'étude des interactions qui se produisent entre des impuretés réparties sur les sites du réseau implique la connaissance de l'environnement d'un site quelconque  $i$  du réseau, c'est-à-dire le nombre de sites 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup>, n<sup>e</sup> voisins. Pour effectuer ce dénombrement, il sera avantageux d'utiliser un système d'axes orthogonaux.

Soient  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{k}$  les vecteurs unitaires d'un trièdre ortho-normé orienté selon les arêtes du cube

$$|\vec{i}| = |\vec{j}| = |\vec{k}| = \frac{a}{2}$$

$$\vec{a}' = \vec{i} + \vec{j} \quad \vec{b}' = \vec{j} + \vec{k} \quad \vec{c}' = \vec{k} + \vec{i}$$

$$\vec{r} = (n_1+n_3)\vec{i} + (n_1+n_2)\vec{j} + (n_2+n_3)\vec{k} = \alpha\vec{i} + \beta\vec{j} + \gamma\vec{k} .$$

Tout point du réseau appartenant au 1<sup>e</sup> octant sera construit en attribuant à  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  une valeur entière telle que  $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$  appartienne à la suite des entiers positifs pairs.

Le nombre de sites de l'octant correspondant à l'ensemble  $(\alpha, \beta, \gamma)$  sera le nombre  $P$  des permutations entre  $\alpha, \beta, \gamma$

soit

$$P = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta = \gamma \\ 3 & \text{si } \alpha = \beta \neq \gamma \\ 6 & \text{si } \alpha \neq \beta \neq \gamma . \end{cases}$$

Le nombre de sites de l'espace distants de  $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \frac{a}{2}$  de l'origine sera =

$$\begin{aligned} & P \times 8 \times \frac{1}{4} \text{ si le site est sur l'un des axes } Ox, Oy, Oz \\ & P \times 8 \times \frac{1}{2} \text{ si le site est sur l'un des plans } xOy, yOz, zOx \\ & P \times 8 \quad \text{pour tout autre site.} \end{aligned}$$

Un nombre entier pair pourra avoir plusieurs décompositions en une somme de trois carrés : il correspondra au groupe du point autant de représentation irréductibles. Il pourra n'en avoir aucune.

On donne dans le tableau I la distance à l'origine de la  $i^{\text{ème}}$  couche exprimée en fonction de la distance  $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$  entre premiers voisins.

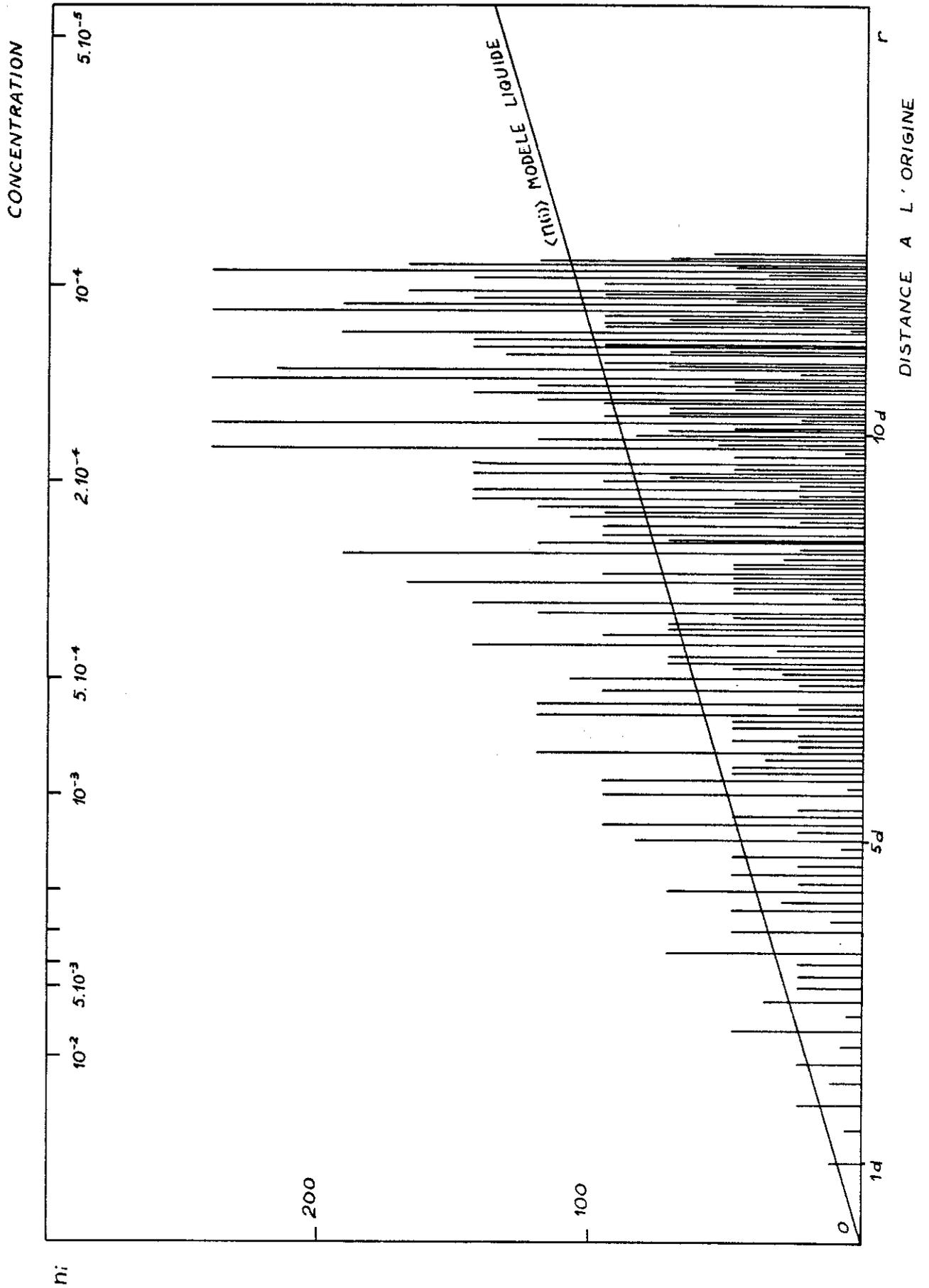
Table I. Distance de la couche i à l'origine

0<i< 13	r = d√i	117<i<131	r =d√i+10
14<i< 28	d√i+1	132<i<147	d√i+11 (*)
29<i< 43	d√i+2	148<i<162	d√i+12
44<i< 52	d√i+3	i=163	d√176
53<i< 57	d√i+4	164<i<176	d√i+14
58<i< 72	d√i+5	177<i<191	d√i+15
73<i< 87	d√i+6	192<i<206	d√i+16
88<i<102	d√i+7	i=207	d√224
103<i<111	d√i+8	208<i<220	d√i+18
112<i<116	d√i+9	221<i<229	d√i+19

On ne reproduira pas ici la liste des groupes ponctuels établie jusqu'à  $i = 139$  et le nombre correspondant de sites par couche. L'essentiel des résultats est représenté par l'histogramme donnant le nombre de sites en fonction de la distance à l'origine. On observe que ce nombre peut varier brusquement d'une couche à l'autre (de 8 pour la couche 89 à 240 pour la couche 90). Cependant, à partir de la 20<sup>ème</sup> couche, on peut évaluer le nombre de sites contenus dans une sphère de rayon donné avec une précision satisfaisante puisque le nombre de sites par unité de volume est constant. C'est ce qu'on appelle le modèle liquide qui pourra être utilisé en première approximation. Le nombre de sites contenus dans l'élément de volume est  $dn = \frac{4}{3} 4\pi r^2 dr$ . Pour la couche  $i$   $r^2 = d^2 [i + \delta(i)] = \frac{a^2}{2} [i + \delta(i)]$   $\delta(i)$  est donné dans la table I. Pour que le modèle liquide soit raisonnable il faut que  $dr \ll r$  ou  $[i + 1 + \delta(i + 1)]^{1/2} - [i + \delta(i)]^{1/2} \ll \sqrt{2}$ . Si cette condition est remplie, le nombre de sites  $n_i$  contenus à l'intérieur et sur la couche  $i$  est :

$$n_i = \frac{16\pi}{3a^3} \left[ d(i + \delta(i))^{1/2} \right]^3 = \frac{16\pi}{3 \cdot 2^{3/2}} (i + \delta(i))^{3/2} = 0,1688 [i + \delta(i)]^{3/2}$$

(\*) Pour  $i > 139$  on a utilisé le modèle liquide en tenant compte pour la détermination de  $|r|$  des entiers pairs qui ne peuvent se décomposer en une somme de trois carrés jusqu'à  $x = 500$ .



La valeur moyenne du coefficient mesurée entre les couches 20 et 139 est 0,1667 avec une dispersion de 0,0023 et  $n_i$  est obtenu avec une précision relative de 1 %.

On peut calculer le nombre moyen de sites par couche

$n(i)$

$$n_i = \frac{3}{2} \frac{16\pi}{3.2^{3/2}} \int_0^{i+\delta(i)} x^{1/2} dx \quad \text{d'où } \langle n(i) \rangle = 8,886(i+\delta(i))^{1/2}$$

mais cette quantité ne présente guère d'intérêt en raison des fluctuations du nombre de sites d'une couche à l'autre.

On retiendra

$$n_i = 0,1667 [i+\delta(i)]^{3/2} \quad (1) \quad \Delta n_i = 0,013 n_i \quad (2)$$

pour  $n_i = N_0$  (nombre d'Avogadro)  $R_0 = 1.1914$  cm qui correspond au volume molaire  $7.083 \text{ cm}^3$ , en accord avec la valeur trouvée dans les tables de constantes.

Le modèle liquide revient à considérer que, dans un alliage dilué parfait où les impuretés sont en concentration  $c$ , chacune d'elles est entourée de  $\frac{1}{c}$  sites libres répartis sur  $i$  couches contenues dans une sphère de rayon  $R$ . Si l'échantillon a une masse  $m$  on peut le représenter par un empilement compact de  $cN_0 \frac{m}{M}$  sphères ( $M$  masse molaire de l'alliage) et son volume est approximativement  $cN_0 \frac{m}{M} \frac{4}{3} \pi R^3$ . L'approximation est d'autant plus acceptable que  $c$  est plus petit.

On donne dans la table II les valeurs des paramètres qui interviennent dans les alliages CuCoFe pour les concentrations étudiées.

TABLE II

c	r	Nb couches	V <sub>mol</sub>	c	r	Nb couches	V <sub>mol</sub>
5.10 <sup>-3</sup>	d√10 8.07 Å	10	6.63 cm <sup>3</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	d√89 24.08 Å	83	7.04 cm <sup>3</sup>
4	d√12 8.84	12	6.97	1.5	d√108 26.53	101	7.07
3	d√15 9.89	14	7.32	1	d√141 30.31	131	7.02
2	d√19 11.13	18	6.96	0.5	d√224 38.20	205	7.03
1	d√31 14.21	29	7.24				

APPENDICE II

Distribution aléatoire des impuretés d'un alliage dilué ternaire dans un système cubique face centrée.

Dans un métal C cristallisant selon le système cfc et contenant N sites dans un volume V, on répartit au hasard deux types d'atomes A de concentration c et B de concentration x qui se substituent aux atomes C sur les sites du réseau.

On appelle  $A_i$  l'évènement : un atome A est sur le site i et  $P(A_i)$  la probabilité de  $A_i$ .

$$P(A_i) = c \qquad P(B_i) = x \qquad P(C_i) = 1 - c - x .$$

Les relations  $P(A_i+B_i) = P(A_i)+P(B_i) = P(\overline{C_i}) = 1 - P(C_i)$

$$P(A_i B_i) = 0$$

expriment que, si l'on trouve A ou B en i, on n'y trouve pas C et que A et B ne peuvent se trouver simultanément en i. A plus forte raison :

$$P(A_i B_i C_i) = 0 .$$

On en déduit :

$$P(A_i+B_i+C_i) = P(A_i) + P(B_i) + P(C_i) = 1$$

$$P(\overline{A_i}) = 1-c \qquad P(\overline{B_i}) = 1-x \qquad P(\overline{C_i}) = c+x$$

$$P(\overline{A_i}+\overline{B_i}) = P(\overline{B_i}+\overline{C_i}) = P(\overline{C_i}+\overline{A_i}) = 1$$

$$P(\overline{A_i} \overline{B_i}) = P(C_i) \qquad P(\overline{B_i} \overline{C_i}) = P(A_i) \qquad P(\overline{C_i} \overline{A_i}) = P(B_i)$$

$$P(\overline{A_i}+\overline{B_i}+\overline{C_i}) = 1$$

1) Cas d'une impureté isolée

L'impureté A est isolée en i si les 12 sites j premiers

voisins de  $i$  sont occupés par des atomes C

$$\begin{aligned} P(A_i C_1 \dots C_j \dots C_{12}) &= P(A_i) P(C_1/A_i) P(C_2/A_i C_1) \dots \\ &= P(A_i) \prod_{j=1}^{12} P(C_j) = P(A_i) \times P(C_j)^{12} \end{aligned}$$

car les événements  $C_j$  sont indépendants, donc en appelant  $P(A)$  la probabilité que A soit isolée :

$$P(A) = c(1-c-x)^{12} \quad P(B) = x(1-c-x)^{12} \quad (1)$$

### 2) Cas de deux voisins isolés

$P(A_i B_j) = P(A_i) P(B_j/A_i)$  est la probabilité d'avoir une paire AB

$P(B_j/A_i) = 6x$  car chaque paire est comptée deux fois.

Pour que la paire soit isolée, il faut que les seconds voisins  $k$  soient occupés par un atome C. Il y a 18 sites  $k$

$$P(A_i B_j C_1 \dots C_k \dots C_{18}) = P(A_i B_j) \prod_{k=1}^{18} P(C_k) = P(A_i B_j) P(C_k)^{18}$$

en appelant  $P(AB)$  la probabilité que AB soit isolée :

$$P(AB) = 6cx(1-c-x)^{18} \quad P(AA) = 6c^2(1-c-x)^{18} \quad P(BB) = 6x^2(1-c-x)^{18}. \quad (2)$$

### 3) Cas de triplets isolés

Le principe du calcul est dû à J.P. PERRIER qui remarque que les sites  $k$  ne sont pas équivalents pour la formation des triplets.

Sur la figure 1 les sites  $k$  sont représentés dans 3 plans réticulaires successifs : les sites du plan de base sont les 10 sommets des triangles équilatéraux ; les sites du plan supérieur sont marqués d'une croix de St-André X ; les sites du plan inférieur sont marqués d'une croix grecque +. L'unité de longueur est  $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$  distance entre premiers voisins.  $a$  est la constante du

réseau. On se reportera à la figure 2 qui représente deux de ces plans.

On a quatre configurations différentes comme on peut le voir sur la partie supérieure de la figure 1. Chacune de ces configurations contient un certain nombre de paires, que les atomes soient ou non de même nature et que l'on appellera multiplicité de la configuration. Chacun de ces triplets est isolé si les sites 2<sup>e</sup> & 3<sup>e</sup> voisins sont occupés par un atome C. Mais le nombre de sites varie selon le type de configuration.

On résume dans le tableau I les données relatives à ces configurations.

TABLEAU I

Configuration	Distances interatomiques	Nombre de configurations n	Multiplicité $\alpha$	Nombre de sites isolants
1	1 1 1	4	3	22
2	1 1 $\sqrt{2}$	4	2	23
3	1 1 $\sqrt{3}$	8	2	24
4	1 1 $\sqrt{4}$	2	2	24

Le nombre total de configurations est égal au nombre de sites qui entourent la paire de départ.

Une configuration a n réalisations possibles. Choisissons l'une d'elles, c'est-à-dire donnons-nous les sites i, j, k. Ces trois sites peuvent former  $\alpha$  paires (multiplicité de la configuration). La probabilité qu'une paire soit située en i et j est  $1/\alpha$  et ceci est vrai quelle que soit la façon de peupler les sites.

Choisissons les occupants, AAB par exemple.

$$\text{Alors } P(A_i B_j) = \frac{1}{\alpha} P(A_i) P(B_j/A_i)$$

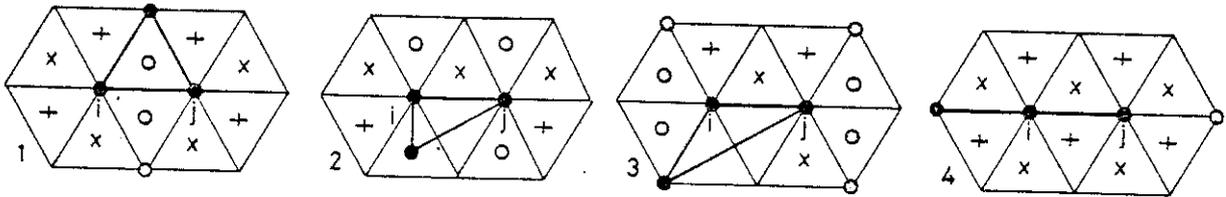
$$\text{et } P(A_i B_j A_k) = \frac{1}{\alpha} P(A_i) P(B_j/A_i) P(A_k/A_i B_j) = \frac{1}{\alpha} P(A_i) P(B_j/A_i) P(A_k)$$

car l'évènement  $A_k$  ne dépend plus de la façon dont a été réalisé l'évènement  $A_i B_j$ . On a également

$$P(A_i B_j A_k) = P(B_i A_j A_k) = P(A_i A_j B_k).$$

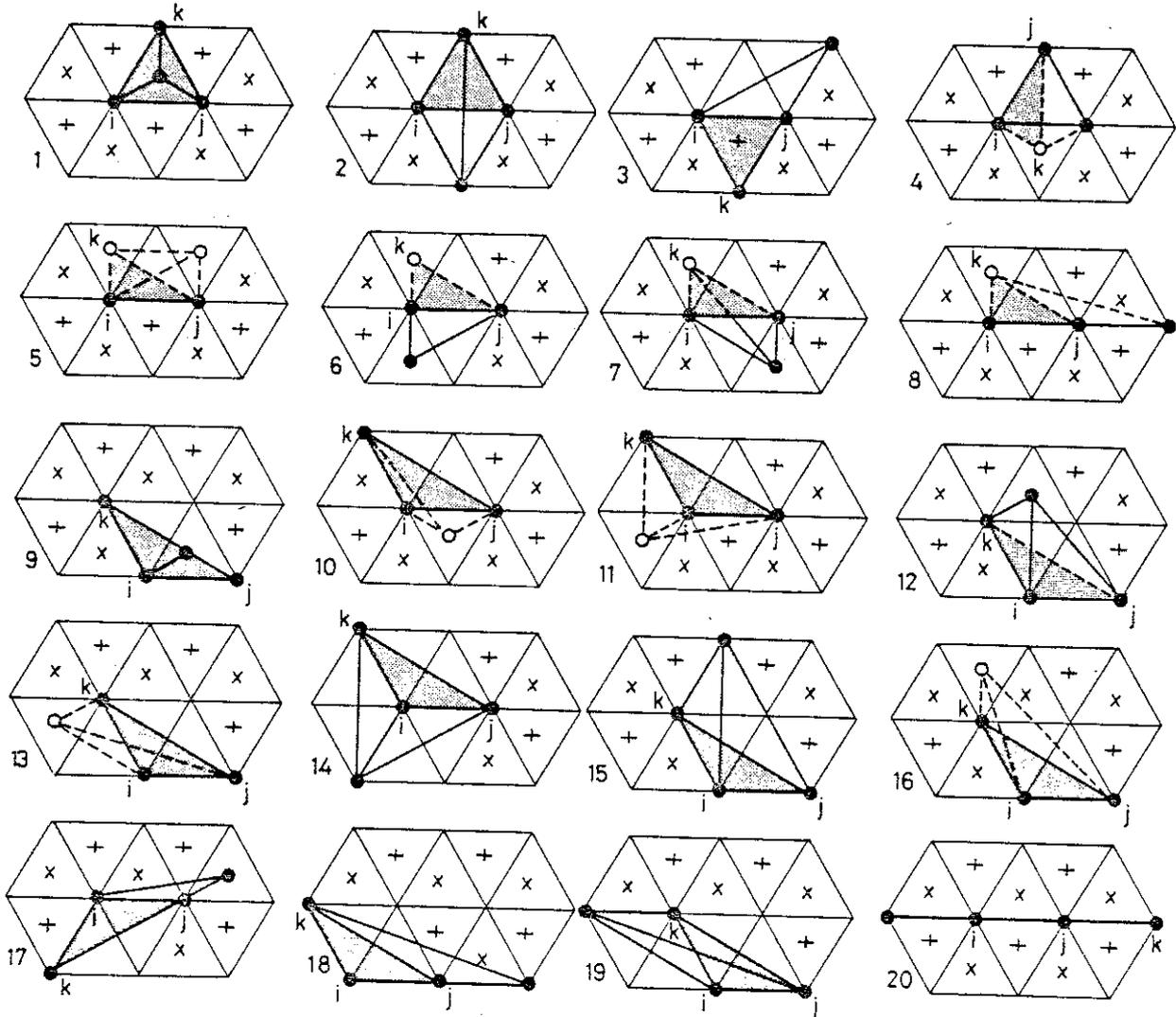
Fig. 1 : Les sites du plan de base sont les sommets des triangles équilatéraux. Ils ne sont pas repérés. Les sites du plan supérieur sont indiqués par une croix de St-André X. Les sites du plan inférieur sont indiqués par une croix grecque +. Pour ne pas surcharger la figure, on a omis ces croix lorsque les sites sont occupés ou lorsqu'elles sont masquées par la représentation d'une liaison.

**Configurations de triplets**

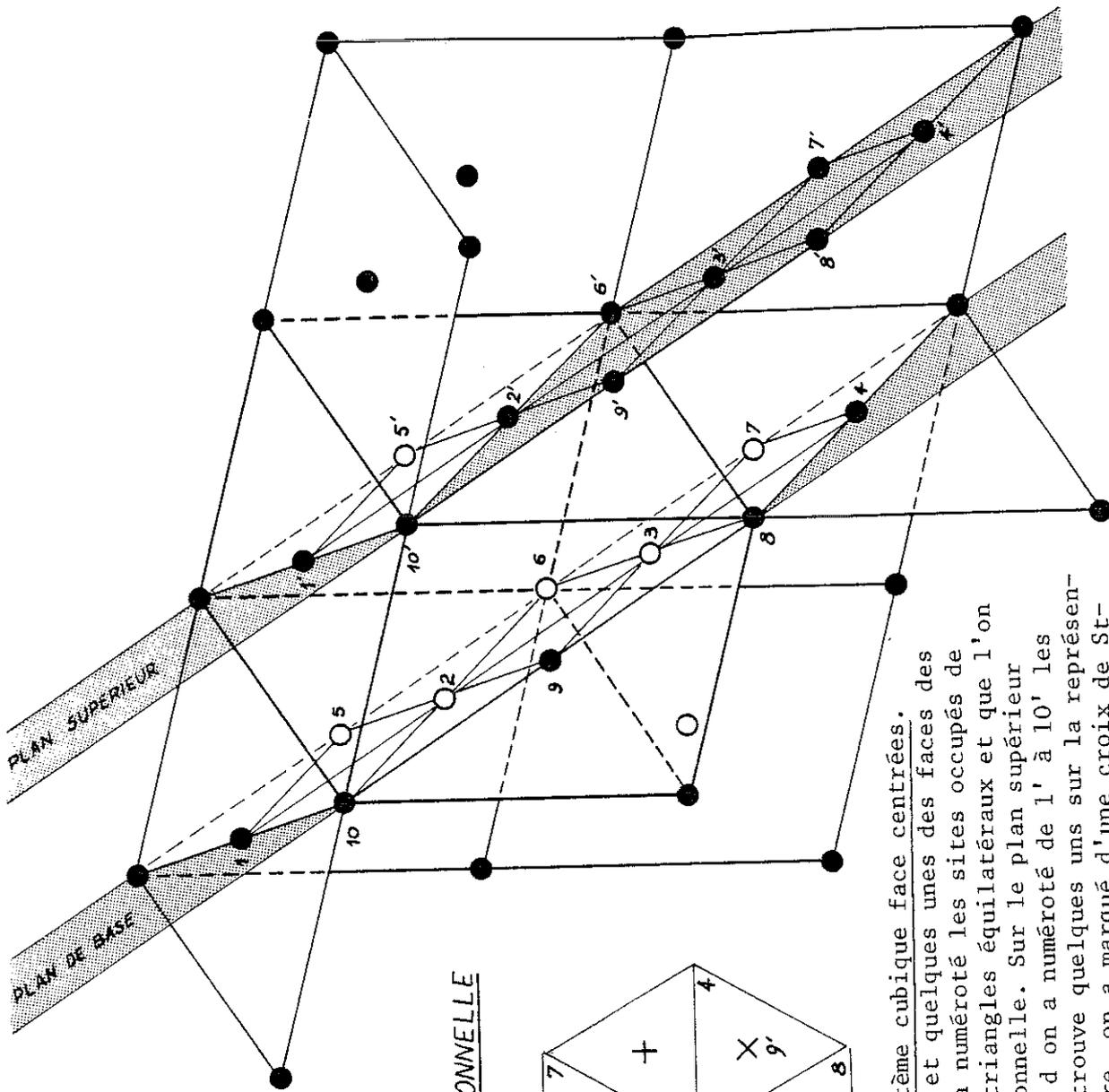


La paire génératrice est  $ij$ . Sur chacun des 4 diagrammes on a représenté par des cercles pleins une configuration et par des cercles ouverts les sites  $k$  possibles.

**Configurations de quadruplets**



Le triangle générateur est  $ijk$  et on a représenté une configuration sur chacun des 20 diagrammes en effectuant une section par le plan de base : les liaisons situées au-dessus de ce plan sont en trait fort interrompu. Les données complémentaires sont répertoriées dans les tableaux I et II.



REPRESENTATION CONVENTIONNELLE

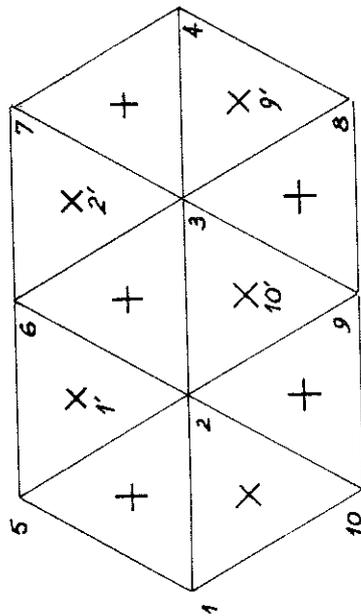


Fig. 2 : Les plans réticulaires d'un système cubique face centrées.

On a représenté l'un des cubes du réseau et quelques unes des faces des cubes adjacents. Sur le plan de base on a numéroté les sites occupés de 1 à 10 qui forment une juxtaposition de triangles équilatéraux et que l'on retrouve dans la représentation conventionnelle. Sur le plan supérieur qui lui est parallèle et distant de  $\sqrt{6}/3$  d on a numéroté de 1' à 10' les sites occupés correspondants et on en retrouve quelques uns sur la représentation conventionnelle. Sur cette dernière, on a marqué d'une croix de St-André les sites du plan inférieur, celui-ci n'étant pas représenté sur la vue en perspective.

Il y a maintenant  $n$  sites  $k$  possibles. La probabilité d'avoir un triplet de type donné AAB isolé ou non pour une configuration caractérisée par  $\alpha$  et  $n$  est donc :

$$\begin{aligned} P(A_i B_j A_k) &= \frac{n}{\alpha} P(A_i) P(A_k) P(B_j/A_i) = \frac{n}{\alpha} P(A_i)^2 \cdot P(B_j/A_i) \\ &= \frac{6n}{\alpha} P(A_i)^2 P(B_j). \end{aligned} \quad (3)$$

Pour que ce même triplet soit isolé, il faut que les sites  $\ell$  soient occupés par un atome C

$$P(A_i B_j A_k C_1 \dots C_\ell \dots C_L) = \frac{6n}{\alpha} P(A_i)^2 \cdot P(B_j) \cdot P(C_\ell)^L. \quad (4)$$

En appliquant cette expression à chacune des configurations caractérisées à présent par  $(\alpha, n, L)$  dont les valeurs sont données dans le tableau I on trouve :

$$\begin{aligned} P(AAA) &= c^3 f(c, x) \quad P(AAB) = c^2 x f(c, x) \quad P(ABB) = cx^2 f(c, x) \quad P(BBB) = x^3 f(c, x) \\ \text{avec} \quad f(c, x) &= \left[ 8(1-c-x)^{22} + 12(1-c-x)^{23} + 30(1-c-x)^{24} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

#### 4) Cas de quadruplets isolés

Le principe du calcul est identique, mais on dénombre 20 types de configurations qui sont représentées sur la partie inférieure de la figure 1.

Chaque configuration est formée à partir d'un triangle générateur  $ijk$  et d'un quatrième sommet  $\ell$  formant tétraèdre. Dix d'entre eux sont plans et un est linéaire.

Les triangles générateurs sont les quatre configurations de triplets précédents caractérisés par  $\alpha$  et  $n$ . Chacune d'elles pourra engendrer un certain nombre de tétraèdres caractérisés à leur tour par une multiplicité  $\alpha'$  qui est le nombre de triangles générateurs du tétraèdre et  $n'$  le nombre de façons de choisir les  $\ell$  sites possibles.

La probabilité d'occupation des sites  $ijk$  est alors  $\frac{n}{\alpha\alpha'}$ . Elle ne dépend pas de la nature des occupants.

Choisissons les occupants, AABB par exemple. On en place trois quelconques, puis le dernier à la place vacante

$$P(A_i A_j B_k) = \frac{n}{\alpha\alpha'} P(A_i)^2 \cdot P(B_j/A_i) = \frac{6n}{\alpha\alpha'} P(A_i)^2 \cdot P(B_j) \text{ d'après (3).}$$

Il y a  $n'$  sites  $\ell$  possibles pour placer le dernier atome B et on remarque que

$$P(B_\ell/A_i A_j B_k) = P(B_\ell)$$

car l'évènement  $B_\ell$  ne dépend plus de la façon dont a été réalisé  $A_i A_j B_k$ . Par suite :

$$P(A_i A_j B_k B_\ell) = \frac{nn'}{\alpha\alpha'} P(A_i)^2 \cdot P(B_j) P(B_\ell/A_i) = \frac{6nn'}{\alpha\alpha'} P(A_i)^2 P(B_j)^2 \quad (6)$$

et la probabilité est la même pour toute permutation des indices.

L'expression (6) est donc la probabilité d'avoir un quadruplet donné AABB isolé ou non appartenant à une configuration donnée.

Pour que ce quadruplet soit isolé, il faut que les sites  $m$  4è voisins soient occupés par un atome C

$$P(A_i A_j B_k B_\ell C_1 \dots C_m \dots C_M) = \frac{6nn'}{\alpha\alpha'} P(A_i)^2 \cdot P(B_j)^2 \cdot P(C_\ell)^M \quad (7)$$

Chaque configuration de quadruplets isolée est donc caractérisée par  $(6n/\alpha, n', \alpha', M)$  dont on trouvera les valeurs dans le tableau II accompagnée de  $\rho(c, x) = \frac{6nn'}{\alpha\alpha'} P(C_\ell)^M$ .

On en déduit

$$P(AAAA) = c^4 \psi(c, x) \quad P(AAAB) = c^3 x \psi(c, x) \quad P(AABB) = c^2 x \psi(c, x) \text{ etc...}$$

avec

$$\psi(c, x) = \left[ 2(1-c-x)^{24} + 12(1-c-x)^{25} + 3(1-c-x)^{26} + 48(1-c-x)^{27} + 108(1-c-x)^{28} + 144(1-c-x)^{29} + 158(1-c-x)^{30} \right] \quad (8)$$

Tableau II

Configuration	Triangle générateur		Tétraèdre			Paramètres de la configuration				
	N° d'ordre	Nature	6 n/α	Nature	Distances interatomiques		n	α	M	ρ(c, x)
1	111	8	tétraèdre	111	111	1	4	24	2(1-c-x)	<sup>24</sup>
2			plan	111	11√3	3	2	28	12(1-c-x)	<sup>28</sup>
3			plan	111	1√3 2	6	1	28	48(1-c-x)	<sup>28</sup>
4	11√2	12	tétraèdre	11√2	111	2	2	25	12(1-c-x)	<sup>25</sup>
5			plan	11√2	11√2	1	4	26	3(1-c-x)	<sup>26</sup>
6			plan	11√2	1√2 2	2	2	28	12(1-c-x)	<sup>28</sup>
7			plan	11√2	1√2 √5	2	1	29	24(1-c-x)	<sup>29</sup>
8			plan	11√2	12 √5	2	1	27	48(1-c-x)	<sup>27</sup>
9	11√3	24	tétraèdre	11√3	11√2	2	2	28	24(1-c-x)	<sup>28</sup>
10			tétraèdre	11√3	11√3	2	2	29	24(1-c-x)	<sup>29</sup>
11			tétraèdre*	11√3	1√2√3	2	2	29	24(1-c-x)	<sup>29</sup>
12			tétraèdre*	11√3	1√2√3	2	1	29	48(1-c-x)	<sup>29</sup>
13			tétraèdre	11√3	1√2√5	2	1	29	48(1-c-x)	<sup>29</sup>
14			plan	11√3	1√3√3	1	3	30	8(1-c-x)	<sup>30</sup>
15			plan	11√3	1√3 2	2	2	30	24(1-c-x)	<sup>30</sup>
16			tétraèdre	11√3	1√3√5	2	2	30	24(1-c-x)	<sup>30</sup>
17			tétraèdre	11√3	1√3√6	2	2	30	24(1-c-x)	<sup>30</sup>
18			plan	11√3	12√7	2	1	30	48(1-c-x)	<sup>30</sup>
19			plan	11√3	1√3√7	2	2	30	24(1-c-x)	<sup>30</sup>
20	112	6	droite	112	123	2	2	30	6(1-c-x)	<sup>30</sup>

\* On notera que les tétraèdres 11 et 12 ont les mêmes distances interatomiques mais ne sont pas équivalents. Ils ne sont pas formés par autant de triangles générateurs.

La probabilité d'avoir un atome Co appartenant à un groupe de 1 Co est

$$P(\text{Co}_i) = P(\text{Co}) + P(\text{CoFe}) + P(\text{CoFeFe}) + P(\text{CoFeFeFe}) + \dots$$

$$c \left[ (1-c-x)^{12} - 6c(1-c-x)^{18} - c(c+x) f(c,x) - c(c^2+cx+x^2) \psi(c,x) \dots \right]$$

et leur nombre est  $N P(\text{Co}_i)$ .

En faisant  $x = 0$   $c = 0$  dans l'expression entre crochets, on retrouve le nombre de Co isolés on non dans un  $\text{CuCo}_c$ .

La probabilité d'avoir une paire Co, isolée ou non est

$$P(\text{Co}_i \text{Co}_j) = P(\text{CoCo}) + P(\text{CoCoFe}) + P(\text{CoCoFeFe}) + \dots$$

et le nombre de Co appartenant à ces paires est  $2N P(\text{Co}_i \text{Co}_j)$  tandis que le nombre de Co appartenant à des paires isolées est  $2N P(\text{CoCo})$ . On généralise aisément aux cas des triplets et des quadruplets.

Si  $\lambda$  est l'indice d'une configuration de triplets et  $\mu$  l'indice d'une configuration de quadruplets compatible avec  $\lambda$  :

- la probabilité d'avoir un triplet Co isolé ou non est

$$6c^3 \sum_{\lambda} \frac{n_{\lambda}}{\alpha_{\lambda}} = 50 c^3$$

- la probabilité d'avoir un quadruplet Co isolé ou non est

$$6c^4 \sum_{\lambda, \mu} \frac{n_{\lambda}}{\alpha_{\lambda}} \cdot \frac{n'_{\mu}}{\alpha'_{\mu}} = 475 c^4 .$$

La probabilité d'avoir une paire Fe-Co isolée ou non est

$$P(\text{CoFe}) + P(\text{CoFeFe}) + P(\text{CoCoFe}) + P(\text{CoFeFeFe}) + P(\text{CoCoFeFe}) + \dots$$

Le nombre d'atomes de Cobalt appartenant à ces paires est :

$$N \left[ P(\text{CoFe}) + P(\text{CoFeFe}) + 2P(\text{CoCoFe}) + P(\text{CoFeFeFe}) + 2P(\text{CoCoFeFe}) + \dots \right]$$

5) Application à la répartition des amas dans l'alliage  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$

On donne à titre d'exemple dans le tableau III l'application à quelques alliages dilués  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$ , pour lesquels on a utilisé les formules (1), (2), (5) et (8).

Tableau III

Probabilité d'avoir un groupe de n isolés dans un alliage  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  désordonné

	$c=5 \cdot 10^{-3} \quad x=2 \cdot 10^{-4}$	$c=4 \cdot 10^{-3} \quad x=1 \cdot 10^{-4}$	$c=3 \cdot 10^{-3} \quad x=2 \cdot 10^{-4}$	$c=10^{-3} \quad x=5 \cdot 10^{-5}$
P(Co)	4.697 $10^{-3}$	3.808 $10^{-3}$	2.887 $10^{-3}$	9.875 $10^{-4}$
P(Fe)	1.879 $10^{-4}$	9.519 $10^{-5}$	1.925 $10^{-4}$	4.937 $10^{-5}$
P(CoCo)	1.366 $10^{-4}$	8.916 $10^{-5}$	5.097 $10^{-5}$	5.888 $10^{-6}$
P(CoFe)	5.463 $10^{-6}$	2.229 $10^{-6}$	3.398 $10^{-6}$	2.944 $10^{-7}$
P(FeFe)	2.185 $10^{-7}$	5.572 $10^{-8}$	2.265 $10^{-7}$	1.472 $10^{-8}$
P(CoCoCo)	5.531 $10^{-6}$	2.906 $10^{-6}$	1.252 $10^{-6}$	4.878 $10^{-8}$
P(CoCoFe)	2.212 $10^{-7}$	7.266 $10^{-8}$	8.349 $10^{-8}$	2.439 $10^{-9}$
P(CoFeFe)	8.850 $10^{-9}$	1.816 $10^{-9}$	5.566 $10^{-9}$	1.220 $10^{-10}$
P(FeFeFe)	3.350 $10^{-10}$	4.541 $10^{-11}$	3.711 $10^{-10}$	6.098 $10^{-12}$
P(CoCoCoCo)	2.555 $10^{-7}$	1.080 $10^{-7}$	3.509 $10^{-8}$	4.609 $10^{-10}$
P(CoCoCoFe)	1.022 $10^{-8}$	2.701 $10^{-9}$	2.339 $10^{-9}$	2.304 $10^{-11}$
P(CoCoFeFe)	4.089 $10^{-10}$	6.753 $10^{-11}$	1.559 $10^{-10}$	1.152 $10^{-12}$
P(CoFeFeFe)	1.635 $10^{-11}$	1.688 $10^{-12}$	1.040 $10^{-11}$	5.761 $10^{-14}$
P(FeFeFeFe)	6.542 $10^{-13}$	4.221 $10^{-14}$	6.931 $10^{-13}$	2.880 $10^{-15}$

On fera à ce propos quelques remarques.

La probabilité d'avoir un atome de Co isolé ou non des autres atomes Co et Fe est

$$P(\text{Co}) + P(\text{CoCo}) + P(\text{CoFe}) + P(\text{CoCoFe}) + P(\text{CoFeFe}) + \dots = c$$

Leur nombre est Nc car on retrouve ainsi tous les Co de l'alliage.

Le nombre d'atomes de fer appartenant à ces paires est :

$$N | P(\text{CoFe}) + 2P(\text{CoFeFe}) + P(\text{CoCoFe}) + 3P(\text{CoFeFeFe}) + 2P(\text{CoCoFeFe}) + \dots |$$

On observe que toutes les séries convergent rapidement et que les probabilités calculées à l'ordre 4 sont amplement suffisantes pour décrire les propriétés statistiques des alliages ternaires désordonnés.

#### 6) Aimantation à saturation d'un alliage désordonné $\underline{\text{CuCo}}_x\text{Fe}_{1-x}$

On a utilisé les résultats ci-dessus pour calculer l'aimantation à saturation d'un alliage où les contributions magnétiques ne proviendraient que d'impuretés en position de proches voisins dans les deux cas suivants :

- |                     |   |                                     |
|---------------------|---|-------------------------------------|
| a) 1 Fe isolé       | } | ne portent pas de moment magnétique |
| 1 Co isolé          |   |                                     |
| 1 paire Co isolée   |   |                                     |
| 1 paire FeCo isolée |   |                                     |
| b) 1 Fe isolé       | } | ne portent pas de moment magnétique |
| 1 Co isolé          |   |                                     |
| 1 paire Co isolée   |   |                                     |

toutes les autres configurations  $i$  portant un moment magnétique. Pour le choix de ces moments nous avons envisagé deux situations. Dans la première une configuration  $i$  porte un moment  $\sigma_i$  dû au couplage ferromagnétique de tous les atomes de l'amas  $i$  portant chacun le moment maximum,  $1,7 \mu_B$  pour Co,  $2,54 \mu_B$  pour Fe.

$$\langle \sigma \rangle = \sum_{i=4}^{\infty} \sigma_i P_i \sim \sum_{i=4}^{14} \sigma_i P_i \text{ avec } \sigma_i P_i \rightarrow 0 \text{ pour } i > 14$$

Dans la seconde nous avons calculé pour chaque configuration  $i$  le moment moyen  $\langle \sigma_i \rangle$  correspondant aux différents couplages possibles des différents atomes de l'amas.

Les calculs ont été effectués pour les alliages du tableau III. Les résultats numériques sont consignés dans les tableaux IV à VI suivants et on peut en tirer les conclusions :

Dans l'hypothèse a)

- le terme dû aux triplets de cobalt est largement prépondérant
- pour les concentrations en Co les plus élevées ( $5$  et  $4 \cdot 10^{-3}$ ) les termes qui viennent ensuite sont relatifs aux triplets CoCoFe puis aux paires FeFe. Cet ordre s'inverse pour les concentrations moins élevées ( $c \leq 3 \cdot 10^{-3}$ ).

Dans l'hypothèse b)

- prépondérance de la contribution des triplets de cobalt
- vient ensuite la contribution des paires Fe-Co
- les autres résultats sont conservés.

Dans l'ensemble aucun de ces modèles ne permet d'expliquer l'amplitude de l'aimantation. Il est nécessaire d'admettre la présence dans l'alliage de paires FeFe et FeCo formées par un couplage à longue portée.

Tableau IV

Contribution relative des groupes magnétiques isolés à l'aimantation dans un modèle aléatoire  
 1er cas = sans contribution de paires fer-cobalt

Groupe i	$\sigma_i$	$c=5.10^{-3}$ $x=2.10^{-3}$	$c=4.10^{-3}$ $x=10^{-3}$	$c=3.10^{-3}$ $x=2.10^{-4}$	$c=10^{-3}$ $x=5.10^{-5}$
FeFe	5.08 $\mu_B$	4°) 3.414 $10^{-2}$	4°) 1.736 $10^{-2}$	2°) 1.381 $10^{-1}$	2°) 2.185 $10^{-1}$
CoCoCo	5.10	1°) 8.677 $10^{-1}$	1°) 9.090 $10^{-1}$	1°) 7.665 $10^{-1}$	1°) 7.269 $10^{-1}$
CoCoFe	5.94	3°) 4.042 $10^{-2}$	3°) 2.647 $10^{-2}$	3°) 5.963 $10^{-2}$	3°) 4.233 $10^{-2}$
CoFeFe	6.78	6°) 1.846 $10^{-3}$	6°) 7.552 $10^{-4}$	5°) 4.530 $10^{-3}$	5°) 2.417 $10^{-3}$
FeFeFe	7.62	7.852 $10^{-5}$	2.122 $10^{-5}$	3.395 $10^{-4}$	1.358 $10^{-4}$
CoCoCoCo	6.80	2°) 5.344 $10^{-2}$	2°) 4.505 $10^{-2}$	4°) 2.864 $10^{-2}$	4°) 9.158 $10^{-3}$
CoCoCoFe	7.64	5°) 2.402 $10^{-3}$	5°) 1.266 $10^{-3}$	6°) 2.145 $10^{-3}$	6°) 5.143 $10^{-4}$
CoCoFeFe	8.48	1.067 $10^{-4}$	3.512 $10^{-5}$	1.587 $10^{-4}$	2,854 $10^{-5}$
CoFeFeFe	9.32	4.687 $10^{-6}$	9.650 $10^{-7}$	1.164 $10^{-5}$	1.569 $10^{-6}$
FeFeFeFe	10.16	2.045 $10^{-7}$	2.630 $10^{-8}$	8.453 $10^{-7}$	8.550 $10^{-8}$
< $\sigma$ >		3.251 $10^{-5}$ $\mu_B$	1.630 $10^{-5}$ $\mu_B$	8.330 $10^{-6}$ $\mu_B$	3.442 $10^{-7}$ $\mu_B$

Tableau V

Contribution relative des groupes magnétiques isolés à l'aimantation dans un modèle aléatoire  
 2ème cas = avec contribution des paires Fe-Co

! Groupe i !	! $\sigma_i$ !	! $c=5.10^{-3}$ !	! $x=2.10^{-4}$ !	! $c=4.10^{-3}$ !	! $x=10^{-4}$ !	! $c=3.10^{-3}$ !	! $x=2.10^{-4}$ !	! $c=10^{-4}$ !	! $x=5.10^{-5}$ !
! FeCo !	! 4.24 $\mu_B$ !	! 2°) 4.161 $10^{-1}$ !	! 2°) 3.670 $10^{-1}$ !	! 1°) 6.336 $10^{-1}$ !	! 1°) 7.839 $10^{-1}$ !				
! FeFe !	! 5.08 !	! 5°) 1.994 $10^{-2}$ !	! 5°) 1.099 $10^{-2}$ !	! 3°) 5.060 $10^{-2}$ !	! 3°) 4.696 $10^{-2}$ !				
! CoCoCo !	! 5.10 !	! 1°) 5.067 $10^{-1}$ !	! 1°) 5.755 $10^{-1}$ !	! 2°) 2.808 $10^{-1}$ !	! 2°) 1.562 $10^{-1}$ !				
! CoCoFe !	! 5.94 !	! 4°) 2.360 $10^{-2}$ !	! 4°) 1.676 $10^{-2}$ !	! 4°) 2.181 $10^{-2}$ !	! 4°) 9.098 $10^{-3}$ !				
! CoFeFe !	! 6.78 !	! 1.078 $10^{-3}$ !	! 4.781 $10^{-4}$ !	! 6°) 1.660 $10^{-3}$ !	! 6°) 5.194 $10^{-4}$ !				
! FeFeFe !	! 7.62 !	! 4.585 $10^{-5}$ !	! 1.344 $10^{-5}$ !	! 1.244 $10^{-4}$ !	! 2.918 $10^{-5}$ !				
! CoCoCoCo !	! 6.80 !	! 3°) 3.121 $10^{-2}$ !	! 3°) 2.852 $10^{-2}$ !	! 5°) 1.049 $10^{-2}$ !	! 5°) 1.968 $10^{-3}$ !				
! CoCoCoFe !	! 7.64 !	! 6°) 1.402 $10^{-3}$ !	! 6°) 8.014 $10^{-4}$ !	! 7.859 $10^{-4}$ !	! 1.105 $10^{-4}$ !				
! CoCoFeFe !	! 8.48 !	! 6.228 $10^{-5}$ !	! 2.224 $10^{-5}$ !	! 5.814 $10^{-5}$ !	! 6.135 $10^{-6}$ !				
! CoFeFeFe !	! 9.32 !	! 2.737 $10^{-6}$ !	! 6.109 $10^{-7}$ !	! 4.263 $10^{-6}$ !	! 3.372 $10^{-7}$ !				
! FeFeFeFe !	! 10.16 !	! 1.194 $10^{-7}$ !	! 1.665 $10^{-8}$ !	! 3.097 $10^{-7}$ !	! 1.837 $10^{-8}$ !				
! < $\sigma$ > !		! 5.567 $10^{-5} \mu_B$ !	! 2.575 $10^{-5} \mu_B$ !	! 2.274 $10^{-5} \mu_B$ !	! 1.592 $10^{-6} \mu_B$ !				

Tableau VI

< $\sigma$ >. Comparaison des deux modèles

	$c=5.10^{-3}$	$x=2.10^{-4}$	$c=4.10^{-3}$	$x=10^{-4}$	$c=3.10^{-3}$	$x=2.10^{-4}$	$c=10^{-3}$	$x=5.10^{-5}$
$CuCo_c$	3.188	$10^{-5} \mu_B$	1.632	$10^{-5} \mu_B$	6.885	$10^{-6} \mu_B$	2.550	$10^{-7} \mu_B$
$CuFe_x$	1.219	$10^{-6}$	3.048	$10^{-7}$	1.219	$10^{-6}$	7.620	$10^{-8}$
$CuCo_c Fe_x$ (1)	3.251	$10^{-5}$	1.630	$10^{-5}$	8.330	$10^{-6}$	3.442	$10^{-7}$
$CuCo_c Fe_x$ (2)	5.567	$10^{-5}$	2.575	$10^{-5}$	2.274	$10^{-5}$	1.592	$10^{-6}$
< $\sigma$ > mesuré	4.709	$10^{-4}$	1.893	$10^{-4}$	2.512	$10^{-4}$	2.586	$10^{-6}$



APPENDICE III

Modèle empirique adapté à la description des propriétés magnétiques d'un alliage  $\text{CuCoFe}$  réel.

L'alliage réel a toujours tendance à précipiter, augmentant la probabilité d'avoir des amas au détriment de la probabilité d'avoir des impuretés isolées ou appariées. C'est le cas du cobalt et à un degré moindre du fer dissous dans une matrice de cuivre.

On peut raisonnablement penser que, dans une matrice noble, l'adjonction d'une impureté étrangère ne va pas modifier les conditions de précipitation ou de préprécipitation d'une impureté donnée, dans la limite où elles sont toutes deux en faible concentration. En d'autres termes, le cobalt et le fer d'un alliage  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  ( $c, x \ll 1$ ) vont précipiter de la même façon que dans  $\text{CuCo}_c$  pour le cobalt et dans  $\text{CuFe}_x$  pour le fer.

Nous allons tenir compte des descriptions qui ont été faites de ces deux derniers alliages (7) (1) et des données présentées dans l'appendice II pour élaborer une description statistique empirique de l'alliage  $\text{CuCo}_c\text{Fe}_x$  et déduire des mesures d'aimantation faites sur cet alliage les caractéristiques d'une interaction Fe-Co.

Dans l'alliage  $\text{CuCo}_c$ , les interactions dominantes sont à courte portée, elles se réduisent à des effets de proximité et on a montré le rôle déterminant joué par les triplets de cobalt (3) (6) (7). Les mesures effectuées donnent pour  $P(\text{Co}_i\text{Co}_j\text{Co}_k)$  la valeur  $73c^3$  au lieu de  $50c^3$  calculée pour un alliage désordonné (7). On attribue cet écart à une préprécipitation et on admet que l'aimantation moyenne de l'alliage est proportionnelle à cette probabilité.

$$\sigma_1 = 3 \mu_{\text{Co}} P(\text{Co}_i\text{Co}_j\text{Co}_k).$$

$\mu_{\text{Co}} = 1,7 \mu_B$  est le moment magnétique d'un atome de cobalt appartenant à un triplet au moins.

Dans un premier temps, nous évaluerons l'effet de la préprécipitation sur la répartition des isolés et des paires.

Dans l'alliage  $\text{CuFe}_x$ , la concentration des paires magnétiques mesurée est  $130x^2$  au lieu de  $6x^2$  pour l'alliage désordonné. Sans exclure un phénomène de précipitation, cet écart à la concentration attendue provient pour l'essentiel d'interactions à longue portée que les calculs de l'appendice II ont ignorées.

Nous essaierons dans un second temps de calculer la probabilité des différents groupes d'atomes magnétiques en tenant compte de la présence des atomes de fer isolés au sens où nous l'avons entendu jusqu'à présent mais qui portent cependant un moment magnétique.

Par souci de clarté, on appellera désormais isolé un atome d'impureté ne subissant aucune interaction magnétique de la part d'un ou plusieurs autres atomes et on appellera solitaire un atome d'impureté sans proche voisin, de même nature ou non. Une paire sera formée comme nous l'avons entendu jusqu'à présent de deux atomes en interaction ; lorsque ces atomes seront proches voisins on appellera cette paire un doublet et enfin on appellera triplet l'ensemble de trois atomes proches voisins, de même nature ou non. On se limitera dans les calculs numériques aux groupes de quatre atomes voisins.

### 1) Effet de la préprécipitation sur la répartition des atomes de cobalt

Dans un alliage  $\text{CuCoFe}$  la probabilité d'avoir un groupe de 3 Co au moins est, en incluant la préprécipitation :

$$P(\text{CoCoCo}) + P(\text{CoCoCoFe}) + P(\text{CoCoCoCo}) + \dots = 73c^3 .$$

Restent donc  $N(c - 3 \times 73c^3)$  atomes appartenant au plus à un groupe de 2 dans un alliage de concentration fictive  $c'$  qui satisfait la relation

$$N(c - 3 \times 73c^3) = NP'(\text{Co}) + NP'(\text{FeCo}) + 2NP'(\text{CoCo}) + 2NP'(\text{FeCoCo}) \\ + 2NP'(\text{FeFeCoCo}) + NP'(\text{FeFeFeCo}) + \dots$$

Dans cette expression, on a posé  $P'(\text{Co}) \sim \frac{c'}{c} P(\text{Co})$   
 $P'(\text{CoCo}) \sim \left(\frac{c'}{c}\right)^2 P(\text{CoCo})$  etc., en admettant que des termes d'ordre

au moins égal à  $(1-c-x)^{12}$  n'étaient pas affectés par le changement de  $c$  en  $c'$ .

On obtient alors :

$$c-3x73c^3 \approx \frac{c'}{c} \left[ P(\text{Co}) + P(\text{FeCo}) + P(\text{FeFeCo}) + P(\text{FeFeFeCo}) + \dots \right] \\ + 2\left(\frac{c'}{c}\right)^2 P(\text{CoCo}) + P(\text{FeCoCo}) + P(\text{FeFeCoCo}) + \dots$$

Le calcul numérique effectué pour l'alliage de concentrations  $c = 5.10^{-3}$   $x = 2.10^{-4}$  donne  $c' = 4.998 \cdot 10^{-3}$ , c'est à dire que la préprécipitation n'influe pratiquement pas sur la répartition des solitaires et des doublets.  $\frac{c'}{c} \sim 1$ .

En distinguant par un astérisque les atomes magnétiques on rendra compte par la suite de la préprécipitation en écrivant :

$$P(\text{Co}^* \text{Co}^* \text{Co}^*) = \frac{73}{50} P(\text{CoCoCo}) \text{ etc } \dots$$

et la contribution moyenne de l'aimantation de ces groupes sera :

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{73}{50} \left[ 3\mu_{\text{Co}} P(\text{CoCoCo}) + (3\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Fe}}) P(\text{FeCoCoCo}) + 4\mu_{\text{Co}} P(\text{CoCoCoCo}) + \dots \right] \quad (1)$$

Pour écrire l'expression (1) on a supposé que la proximité d'un triplet de cobalt suffisait pour rendre magnétique tout atome de fer et que celui-ci portait le moment maximum  $\mu_{\text{Fe}} = 2.54 \mu_B$ .

Les atomes Co solitaires ou appariés ne contribuent pas à l'aimantation. Les couplages se font par effet de proximité, ils sont dans ce cas ferromagnétiques.

## 2) Effet des interactions à longue portée sur les atomes de fer

On prend comme fait expérimental que le volume d'alliage à  $N$  sites contient  $130 x^2 N$  paires ferromagnétiques de fer dont  $6 x^2 N$  doublets. Appelons  $P(\text{Fe}^* \text{Fe}^*) = P(\text{FeFe})$  la probabilité d'un doublet magnétique et  $P'(\text{Fe}^* \text{Fe}^*)$  la probabilité d'une paire ferromagnétique à longue portée. La contribution des paires de fer est  $2\mu_{\text{Fe}} \left[ P(\text{FeFe}) + P'(\text{Fe}^* \text{Fe}^*) \right]$  à laquelle on ajoute la contribution des groupes de 3 au moins rendus magnétiques par effet de proximité, soit une contribution :

$$\langle \sigma_2 \rangle = \left[ 2\mu_{\text{Fe}} (P(\text{FeFe}) + P'(\text{Fe}^*\text{Fe}^*)) + (2\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}}) P(\text{FeFeCo}) + 3\mu_{\text{Fe}} P(\text{FeFeFe}) \right. \\ \left. + (3\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}}) P(\text{FeFeFeCo}) + 2(\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}}) P(\text{FeFeCoCo}) + 4\mu_{\text{Fe}} P(\text{FeFeFeFe}) \right]. \quad (2)$$

Dans l'expression (2), on tient compte de toutes les paires Fe magnétiques et on a supposé que la proximité d'un doublet de fer suffisait pour rendre magnétique un atome de cobalt formant triplet ou 2 atomes de cobalt formant quadruplet avec le doublet de fer.

### 3) Expressions d'une interaction à longue portée entre atomes de fer et atomes de cobalt

La somme  $\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_2 \rangle$  peut être prise comme l'expression de l'aimantation moyenne d'un alliage CuCoFe dans lequel n'interviennent que des effets de proximité entre atomes de différentes espèces et au plus une interaction à longue portée entre atomes de fer. C'est le "modèle linéaire" d'alliage ternaire.

Admettons maintenant que le mécanisme d'interaction à longue portée entre atomes de fer solitaires s'applique également à des paires Fe-Co. Supposons qu'un solitaire magnétique de fer soit sur le site  $i$  et qu'il puisse rendre magnétique un autre atome de cobalt solitaire situé à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R$  contenant  $z$  sites.

On entend bien que si le mécanisme est plausible pour un cobalt solitaire il l'est à plus forte raison pour un doublet de cobalt plus proche lui-même d'être magnétique. Et s'il suffit que le site  $i$  contienne un fer magnétique, il n'est pas nécessaire que ce soit un solitaire et la sphère critique n'en est pas modifiée pour autant.

Soit alors  $P'(\text{Fe}^*)$  la probabilité d'avoir un fer magnétique en  $i$ , la probabilité d'avoir un cobalt, solitaire ou non, sur l'un quelconque des  $z$  sites voisins est  $cz$  et la probabilité d'avoir une paire FeCo au moins est  $czP'(\text{Fe}^*)$  avec

$$P'(Fe^*) = 2 [P(FeFe) + P'(Fe^*Fe^*)] + 3P(FeFeFe) + 4P(FeFeFeFe) + \dots$$

En attribuant à la paire  $Fe^*Co^*$  le moment  $\mu_{Fe} + \mu_{Co} = 4.24 \mu_B$ , sa contribution à l'aimantation est :

$$\langle \sigma_3 \rangle = 4.24 \text{ cz} \left[ 260x^2 + 3x^3 f(c,x) + 4x^4 \psi(c,x) + \dots \right] \quad (3)$$

Avec une hypothèse moins restrictive, s'il suffit que le site  $i$  soit occupé par un fer magnétique ou non, la probabilité d'avoir une paire  $FeCo$  au moins est :

$$\text{cz} \left[ P(Fe) + P(FeCo) + P(FeCoCo) + P'(Fe^*) \right]$$

et sa contribution à l'aimantation est alors

$$\langle \sigma_4 \rangle = 4,24 \text{ cz} \left[ x(1-c-x)^{12} + 6cx(1-c-x)^{18} + xc^2 f(c,x) \right] + \langle \sigma_3 \rangle \quad (4)$$

#### 4) Propriétés magnétiques d'un alliage $CuCo_c Fe_x$ réel en tenant compte des interactions $FeCo$

On distingue désormais trois contributions :

- a) celle provenant des interactions  $Co$  résumée par l'expression (1)
- b) celle provenant des interactions  $Fe$  résumée par l'expression (2)
- c) celle provenant des interactions  $FeCo$  et pour laquelle on doit choisir l'une des trois hypothèses :

- les paires  $Fe^*Co^*$  forment des doublets : leur cas est traité dans l'appendice II et leur contribution à l'aimantation y est donnée par l'expression (5),

- les paires  $Fe^*Co^*$  sont formées uniquement à partir d'atomes de fer magnétiques et leur contribution est  $\langle \sigma_3 \rangle$  donnée par l'expression (3),

- les paires  $Fe^*Co^*$  sont formées à partir de tout atome de fer et leur contribution est  $\langle \sigma_4 \rangle$  donnée par l'expression (4).

Pour effectuer une comparaison avec les mesures, on limitera chacune des contributions à sa partie principale en s'aidant des probabilités calculées dans l'appendice II, dont certaines sont données dans le tableau III. On a donc le choix entre les

trois expressions simplifiées :

$$\langle \sigma' \rangle = 3\mu_{\text{Co}} \cdot 73c^3 + 2\mu_{\text{Fe}} \cdot 130x^2 + (\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}})cx (1+11.21c) \quad (5)$$

$$\langle \sigma'' \rangle = 3\mu_{\text{Co}} \cdot 73c^3 + 2\mu_{\text{Fe}} \cdot 130x^2 + (\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}})cx^2 (260+24x)z \quad (6)$$

$$\langle \sigma''' \rangle = 3\mu_{\text{Co}} \cdot 73c^3 + 2\mu_{\text{Fe}} \cdot 130x^2 + (\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Co}})cx (1+6c+260x^2+8c^2+24x^2)z. \quad (7)$$

L'aimantation moyenne calculée à partir de ces expressions pour tous les échantillons mesurés est donnée dans le tableau I. On y a joint le résultat des mesures effectuées après traitement thermique.

#### 5) Choix de l'hypothèse compatible avec les mesures

La valeur de  $\langle \sigma \rangle$  mesurée est la moyenne des mesures faites dans 80 et 85 kG à 1.3 K. On constate qu'elle est très supérieure aux valeurs provenant d'un modèle linéaire ou d'une interaction limitée aux proches voisins. Le résultat de la mesure plaide en faveur d'une interaction à longue distance.

Pour départager les deux hypothèses qui nous restent, observons d'abord qu'on doit trouver le même nombre  $z$  de sites pour tous les alliages car l'alternative est de placer sur le site  $i$  un fer magnétique ou un fer quelconque. Cette opération réalisée, il ne reste plus qu'à trouver un cobalt à une distance inférieure ou égale à la portée caractéristique  $R_c$  de l'interaction. Ce choix s'effectue sur les  $z$  sites intérieurs à la sphère critique.

Les valeurs de  $z$  déduites de la colonne 3 du tableau I varient d'une extrême à l'autre de 1340 à 8740. Par contre, les valeurs de  $z$  déduites de la colonne 4 du même tableau sont cohérentes pour toute la série d'échantillons.

$$z = 91 \pm 13. \quad (8)$$

Cette valeur de  $z$  est obtenue en considérant que toutes les paires FeCo ont un couplage ferromagnétique. Dans le cas où l'on admet que le couplage est tantôt ferromagnétique tantôt anti-ferromagnétique, on a vu qu'il convenait de remplacer  $\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Fe}}$  par  $\mu_{\text{Fe}}$  dans les expressions (6) et (7).

Avec cette hypothèse on a :

$$z = 152 \pm 21 \quad (9)$$

C'est la valeur que nous retiendrons et qui redonne l'ordre de grandeur obtenu à la suite de l'analyse des mesures magnétiques.

On peut ainsi donner pour l'aimantation à saturation d'un CuCoFe une expression qui généralise les résultats de Tholence et Perrier :

$$\langle \sigma \rangle = 3\mu_{\text{Co}} \cdot 73c^3 + 2\mu_{\text{Fe}} \cdot 130x^2 + \mu_{\text{Fe}} \cdot 152cx(1+6c+260x^2+8c^2+24x^2) \quad (10)$$

Cette expression, vérifiée à 10 % près sur toute la série d'échantillons, montre à travers la contribution  $2\mu_{\text{Fe}} \cdot 130x^2 + \mu_{\text{Fe}} \cdot 152cx$  l'identité du rôle joué par les paires de fer et les paires de Fe-Co formées toutes deux de la même façon.

Tableau I

c	$\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_2 \rangle$		$\langle \sigma' \rangle$	$\langle \sigma'' \rangle$	$\langle \sigma''' \rangle$	$\langle \sigma \rangle$ mesuré
	(1)	(2)				
$5 \cdot 10^{-3}$	$7.295 \cdot 10^{-5}$	$7.743 \cdot 10^{-5}$	$7.295 \cdot 10^{-5} + 2.205 \cdot 10^{-7}$	$7.295 \cdot 10^{-5} + 4.589 \cdot 10^{-6}$	$7.295 \cdot 10^{-5} + 4.589 \cdot 10^{-6}$	$4.709 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	$5.024 \cdot 10^{-5}$	$5.379 \cdot 10^{-5}$	$5.024 \cdot 10^{-5} + 1.764 \cdot 10^{-7}$	$5.024 \cdot 10^{-5} + 3.650 \cdot 10^{-6}$	$5.024 \cdot 10^{-5} + 3.650 \cdot 10^{-6}$	$2.879 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3.043 \cdot 10^{-5}$	$3.220 \cdot 10^{-5}$	$3.043 \cdot 10^{-5} + 4.410 \cdot 10^{-8}$	$3.043 \cdot 10^{-5} + 1.781 \cdot 10^{-6}$	$3.043 \cdot 10^{-5} + 1.781 \cdot 10^{-6}$	$1.893 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	$2.548 \cdot 10^{-5}$	$2.636 \cdot 10^{-5}$	$2.548 \cdot 10^{-5} + 1.102 \cdot 10^{-8}$	$2.548 \cdot 10^{-5} + 8.795 \cdot 10^{-7}$	$2.548 \cdot 10^{-5} + 8.795 \cdot 10^{-7}$	$1.218 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$3.647 \cdot 10^{-5}$	$3.910 \cdot 10^{-5}$	$3.647 \cdot 10^{-5} + 1.323 \cdot 10^{-7}$	$3.647 \cdot 10^{-5} + 2.722 \cdot 10^{-6}$	$3.647 \cdot 10^{-5} + 2.722 \cdot 10^{-6}$	$2.512 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$1.666 \cdot 10^{-5}$	$1.797 \cdot 10^{-5}$	$1.666 \cdot 10^{-5} + 3.307 \cdot 10^{-8}$	$1.666 \cdot 10^{-5} + 1.328 \cdot 10^{-6}$	$1.666 \cdot 10^{-5} + 1.328 \cdot 10^{-6}$	$1.420 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$1.170 \cdot 10^{-5}$	$1.236 \cdot 10^{-5}$	$1.170 \cdot 10^{-5} + 8.268 \cdot 10^{-9}$	$1.170 \cdot 10^{-5} + 6.558 \cdot 10^{-7}$	$1.170 \cdot 10^{-5} + 6.558 \cdot 10^{-7}$	$7.308 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$2.939 \cdot 10^{-5}$	$3.113 \cdot 10^{-5}$	$2.939 \cdot 10^{-5} + 8.819 \cdot 10^{-8}$	$2.939 \cdot 10^{-5} + 1.805 \cdot 10^{-6}$	$2.939 \cdot 10^{-5} + 1.805 \cdot 10^{-6}$	$1.733 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$1.784 \cdot 10^{-5}$	$1.914 \cdot 10^{-5}$	$1.784 \cdot 10^{-5} + 4.961 \cdot 10^{-8}$	$1.784 \cdot 10^{-5} + 1.337 \cdot 10^{-6}$	$1.784 \cdot 10^{-5} + 1.337 \cdot 10^{-6}$	$1.515 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$9.582 \cdot 10^{-6}$	$1.045 \cdot 10^{-5}$	$9.582 \cdot 10^{-6} + 2.205 \cdot 10^{-8}$	$9.582 \cdot 10^{-6} + 8.803 \cdot 10^{-7}$	$9.582 \cdot 10^{-6} + 8.803 \cdot 10^{-7}$	$9.516 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$4.629 \cdot 10^{-6}$	$5.063 \cdot 10^{-6}$	$4.629 \cdot 10^{-6} + 5.512 \cdot 10^{-9}$	$4.629 \cdot 10^{-6} + 4.346 \cdot 10^{-7}$	$4.629 \cdot 10^{-6} + 4.346 \cdot 10^{-7}$	$4.233 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$2.679 \cdot 10^{-5}$	$2.765 \cdot 10^{-5}$	$2.679 \cdot 10^{-5} + 4.410 \cdot 10^{-8}$	$2.679 \cdot 10^{-5} + 8.972 \cdot 10^{-7}$	$2.679 \cdot 10^{-5} + 8.972 \cdot 10^{-7}$	$1.067 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3}$	$6.976 \cdot 10^{-6}$	$7.405 \cdot 10^{-6}$	$6.976 \cdot 10^{-6} + 1.102 \cdot 10^{-8}$	$6.976 \cdot 10^{-6} + 4.376 \cdot 10^{-7}$	$6.976 \cdot 10^{-6} + 4.376 \cdot 10^{-7}$	$5.636 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$2.023 \cdot 10^{-6}$	$2.238 \cdot 10^{-6}$	$2.023 \cdot 10^{-6} + 2.756 \cdot 10^{-9}$	$2.023 \cdot 10^{-6} + 2.160 \cdot 10^{-7}$	$2.023 \cdot 10^{-6} + 2.160 \cdot 10^{-7}$	$2.586 \cdot 10^{-6}$

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. <sup>?</sup> T. O. U. R. N. I. E. R. ....

M. <sup>?</sup> D. A. N. I. E. L. ....

M. ....

M. <sup>?</sup> G. U. E. R. I. N. O. T. *René Louis* ..... est autorisé  
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

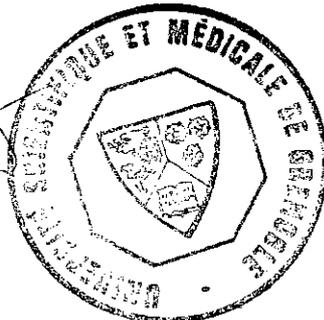
Fait à GRENOBLE, le 17. 11. 81

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

Le Président,

J.J. PAYAN



*[Signature]*  
D. BLOCH  
Président

de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

