

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bruno TISSIER

SUJET

ÉTUDE DE L'APPARITION DU MAGNÉTISME SUR DES  
IMPURETÉS DE TRANSITION DILUÉES DANS DES  
MATRICES NON-MAGNÉTIQUES ET PRESQUE-MAGNÉTIQUES;  
APPLICATION À L'ÉTUDE DE LA PRÉPRÉCIPITATION  
DU COBALT DANS LE CUIVRE .

---

Soutenu le 21 Janvier 1977 devant la commission d'Examen

F. GAUTIER      Président  
D. BLOCH  
P. GUYOT  
J. FLOUQUET      Examineurs  
R. TOURNIER  
J. SOULETIE



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. ARNAUD Paul	Chimie
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
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
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
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophthysiologie

MM. DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
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
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
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
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
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

MM. SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
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
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert	Spectrométrie physique
CRABBE Pierre	CERMO
ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique
HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
BUISSON René	Physique (IUT A)
BUTEL Jean	Orthopédie
COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie
CONTE René	Physique (IUT A)
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
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. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
KUHN Gérard	Physique (IUT A)
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
LUU DUC Cuong	Chimie organique

MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. PELMONT Jean	Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle 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. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BÉRIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
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
CYKOT Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM. GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
KOLCDIE Lucien	Hématologie
LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
LERoy Philippe	IUT A
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT A)
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHOULLIER Jean	Physique (IUT A)
NEGRE Robert	Mécanique (IUT A)
NEMOZ Alain	Thermodynamique
NOUGARET Marcel	Automatique (IUT A)
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie (IUT A)
PERRET Jean	Neurologie
PERRIER Guy	Géophysique - Glaciologie
PHELIP Xavier	Rhumatologie
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAMBAUD André	Hygiène et hydrologie
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean-Claude	Chimie générale
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony	Sciences nucléaires
----------------	---------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENoble

Président : M. Philippe TRAYNARD  
Vice-Président : M. Pierre-Jean LAURENT

---

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BOUDOIRIS Georges	Radioélectricité
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-DODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Metallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROUXEL Roland Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Automatique

.../...

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

MM. FRUCHART Robert

Directeur de Recherche

ANSARA Ibrahim

Maître de Recherche

CARRE René

Maître de Recherche

DRIDLE Jean

Maître de Recherche

MATHIEU Jean-Claude

Maître de Recherche

MUNIER Jacques

Maître de Recherche

-----

*A La mémoire  
de mes Parents*

*A Annie  
et Matthieu*



- R E M E R C I E M E N T S -

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur F. GAUTIER pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

J'ai été sensible à l'intérêt que Messieurs Les Professeurs D. BLOCH et P. GUYOT ont porté à ce travail et je leur sais gré d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

La collaboration avec J. FLOUQUET a été cordiale et efficace et je l'en remercie.

Lorsque R. TOURNIER m'a proposé de venir aux Basses Températures, je n'ai pas voulu laisser passer une si bonne occasion. J'ai trouvé dans ce laboratoire des conditions de travail et une ambiance qui ont fortement contribué à me redonner goût à la recherche.

J.L. THOLENCE et J. PILON ont guidé mes premiers pas dans des techniques nouvelles pour moi. J'ai apprécié leur aide ainsi que celle de B. CORNUT et J.P. PERRIER, lors de la mise au point du montage ou de sa remise en état, après utilisation par des chercheurs, moins soucieux de l'appareil que des résultats à en tirer.

Dès mon arrivée au laboratoire, R. TOURNIER m'avait tracé les grandes lignes de ce travail ; il m'a ensuite constamment encouragé et soutenu ; le travail ne manquait pas. Il en reste.

J'ai cependant et enfin décidé de rédiger ce mémoire.

Dans les moments difficiles -ô combien- de sa rédaction définitive, j'ai usé et abusé de la disponibilité de J. SOULETIE. Il connaissait bien mon travail puisqu'au laboratoire -comme au ski ou en montagne- il m'a souvent suivi de près.

Je remercie sincèrement tous ces chercheurs et tous ceux que je ne peux citer, dont l'aide, les encouragements et l'amitié m'ont été si précieux.

Enfin, je remercie Mademoiselle F. MAHIEUX qui a dactylographié, en conservant toujours le sourire, les manuscrits indéchiffrables que je lui apportais.



# S O M M A I R E

	PAGES
AVANT-PROPOS .	1
PARTIE EXPERIMENTALE : appareil de mesures d'aimantations magnétiques	3
<u>Introduction</u>	5
I. <u>Principe de la mesure</u>	5
II. <u>Mesure de l'aimantation</u>	6
1) Circuit de mesure	7
2) Bobine de mesure	7
3) Sensibilité et résolution	8
III. <u>Bobines supraconductrices</u>	9
1) Pour le champ sur l'échantillon	9
2) Le champ magnétique sur le sel	11
IV. <u>Source froide et porte-échantillon</u>	11
V. <u>Thermométrie</u>	12
<u>Références</u>	13
PREMIERE PARTIE : magnétisme du fer dissous dans une matrice de Cu Ni	15
<u>Introduction</u>	16
<u>Chapitre I</u> : préparation des échantillons	25
<u>Chapitre II</u> : résultats et modèle	29
I. <u>Mesures</u>	29
II. <u>Modèle</u>	32
1) Notations	32
2) Hypothèses	32
3) L'aimantation additionnelle	34
III. <u>Discussion</u>	35
1) Moment additionnel dû au fer	35
a) Susceptibilité	35
b) Aimantation	38
c) Effet Mossbauer	42
d) Conclusion	43
2) Moments géants	43
<u>Conclusion</u>	45
<u>Références</u>	47
<u>Publications annexes</u>	49

DEUXIEME PARTIE : Le système <u>Pt Co</u>	77
<u>Introduction</u>	78
<u>Chapitre I</u> : platine pur ; échantillons	84
I. <u>Platine pur</u>	84
II. <u>Echantillons</u>	86
1) Contamination	86
2) Homogénéité	87
3) Analyse	87
<u>Chapitre II</u> : mesures d'aimantation en champ fort et susceptibilité entre 1 et 60 K	88
I. <u>Décomposition de l'aimantation</u>	88
II. <u>Détermination de Z</u>	90
III. <u>Courbe <math>M_1(H)</math></u>	91
IV. <u>Courbe <math>M_2(H)</math></u>	91
V. <u>Comparaison avec orientation nucléaire</u>	91
VI. <u>Susceptibilité</u>	92
<u>Conclusion</u>	94
<u>Chapitre III</u> : chaleur spécifique	96
I. <u>Résultats à <math>T &gt; 0.3</math> K</u>	96
II. <u>Résultats à <math>T &lt; 0.5</math> K et contribution nucléaire</u>	96
<u>Discussion</u>	98
<u>Chapitre IV</u> : mesures d'orientation nucléaire - comparaison avec les mesures d'aimantation	103
I. <u>Orientation nucléaire</u>	104
1) Mesures	104
2) Discussion : aimantation locale et aimantation induite	104
II. <u>Susceptibilité</u>	106
1) Mesures	106
2) Discussion : susceptibilité de spin et susceptibilité orbitale	108
3) Conclusion	111
<u>Chapitre V</u> : étude des atomes de cobalt en interaction dans le platine. Magnétisme résiduel et superparamagnétisme	112
I. <u>Mesures</u>	112
1) Aimantation	113
2) Susceptibilité des impuretés magnétiques	114
II. <u>Analyse</u>	116
1) Détermination de Z	116
2) Courbes $M_1(H)$ et $M_2(H)$	117

3) Paires magnétiques : nombre et superparamagnétisme	118
4) Aimantation rémanente	121
III. <u>Conclusion</u>	123
IV. <u>Discussion de la transition du non-magnétisme au ferromagnétisme</u>	124
1) Propriétés du verre de spin idéal	124
2) Le système <u>Pt Co</u>	125
3) Discussion	128
<u>Références</u>	131
<u>Publication annexée</u>	134
TROISIEME PARTIE : étude La préprécipitation du cobalt dans le cuivre	139
<u>Introduction</u>	140
<u>Chapitre I : échantillons</u>	145
I. <u>Difficultés particulières au système Cu Co</u>	145
1) Analyse des échantillons	145
2) Problème des impuretés de fer	148
II. <u>Evolution des échantillons à température ordinaire</u>	148
<u>Chapitre II : étude des alliages bruts de coulée : détermination des paramètres caractérisant la solution solide idéale de Cu Co</u>	151
I. <u>Les atomes isolés</u>	153
II. <u>Paires</u>	153
III. <u>Les triplets</u>	154
1) Courbe $M_3(H)$	154
2) Constante de Curie $C_3$	155
IV. <u>Comportement thermique des paires</u>	156
V. <u>Conclusion</u>	156
<u>Chapitre III : recherche d'un traitement thermique donnant la solution solide idéale</u>	160
I. <u>Technique</u>	160
II. <u>Traitements thermiques</u>	161
1) Traitement A	162
2) Traitement B	164
3) Conclusion	165
III. <u>Discussion</u>	165
<u>Chapitre IV : étude de la préprécipitation</u>	169
I. <u>Etude de la précipitation de l'alliage à 0,46 % de cobalt</u>	169
1) Mesures	169

2) Analyse	169
3) Cinétique de La précipitation	172
II. <u>Alliages concentrés</u>	173
1) Mesures	174
2) Analyse	175
<u>Conclusion</u>	178
<u>Références</u>	180
<u>Publication annexée</u>	181

## A V A N T - P R O P O S

Nous présentons dans ce travail les résultats des mesures d'aimantation dans des champs magnétiques variant de 0 à 90 kOe et à des températures entre 50 mK et 70 K, sur des alliages dilués contenant des impuretés de transition (Fe, Co) dissoutes dans des matrices presque magnétiques (Cu Ni, Pt) ou non magnétiques (Cu).

Pour réaliser ces mesures, nous avons mis au point un appareil que nous décrivons dans la partie expérimentale.

La première partie est consacrée à l'étude du magnétisme du fer dissous dans une matrice de Cu Ni. C'est la continuation logique de l'étude, que nous avons commencée dans notre thèse de 3ème Cycle, sur les alliages Cu Ni et Cu Ni Fe. La connaissance des propriétés magnétiques du fer, dissous dans le cuivre nous est utile. Nous essayons d'expliquer les variations de différentes propriétés (susceptibilité, aimantation, champ hyperfin), lorsque la concentration de nickel varie de 0 à 60%. Les moments géants, existant dans les Cu Ni, sont mis en évidence dans les alliages Cu Ni Fe et trouvent une explication dans notre modèle.

Dans la deuxième partie, nous étudions le système Pt Co. Ce système est une bonne solution solide et de nombreuses expériences (chaleur spécifique, orientation nucléaire, résistivité, aimantation) ont pu être réalisées sur les mêmes échantillons. Chacune de ces expériences apporte sa part d'informations et la comparaison des résultats est, elle aussi, fructueuse. Nous avons pu étudier ainsi les aimantations locale et orbitale du platine, le non-magnétisme des impuretés isolées, le magnétisme des paires, l'état magnétique de type "verre de spins" de ces paires à très basses températures et à faibles concentrations, et enfin le superparamagnétisme de plus grands amas d'atomes de cobalt aux plus fortes concentrations, juste au-dessus de la température de Curie ferromagnétique.

Dans la troisième partie, la précision des mesures magnétiques

et la connaissance des propriétés magnétiques des alliages dilués nous permettent d'étudier la préprécipitation du cobalt dans le cuivre à partir d'une solution solide presque parfaitement désordonnée.

Ces trois parties sont entièrement réécrites à partir de résultats déjà publiés ou à publier ; les publications, déjà parues, sont jointes à la fin de la partie à laquelle elles se rapportent. Chaque partie doit faire l'objet de nouvelles publications, ce qui entraîne certaines répétitions.

PARTIE EXPERIMENTALE

---

APPAREIL DE MESURES D'AIMANTATIONS MAGNETIQUES

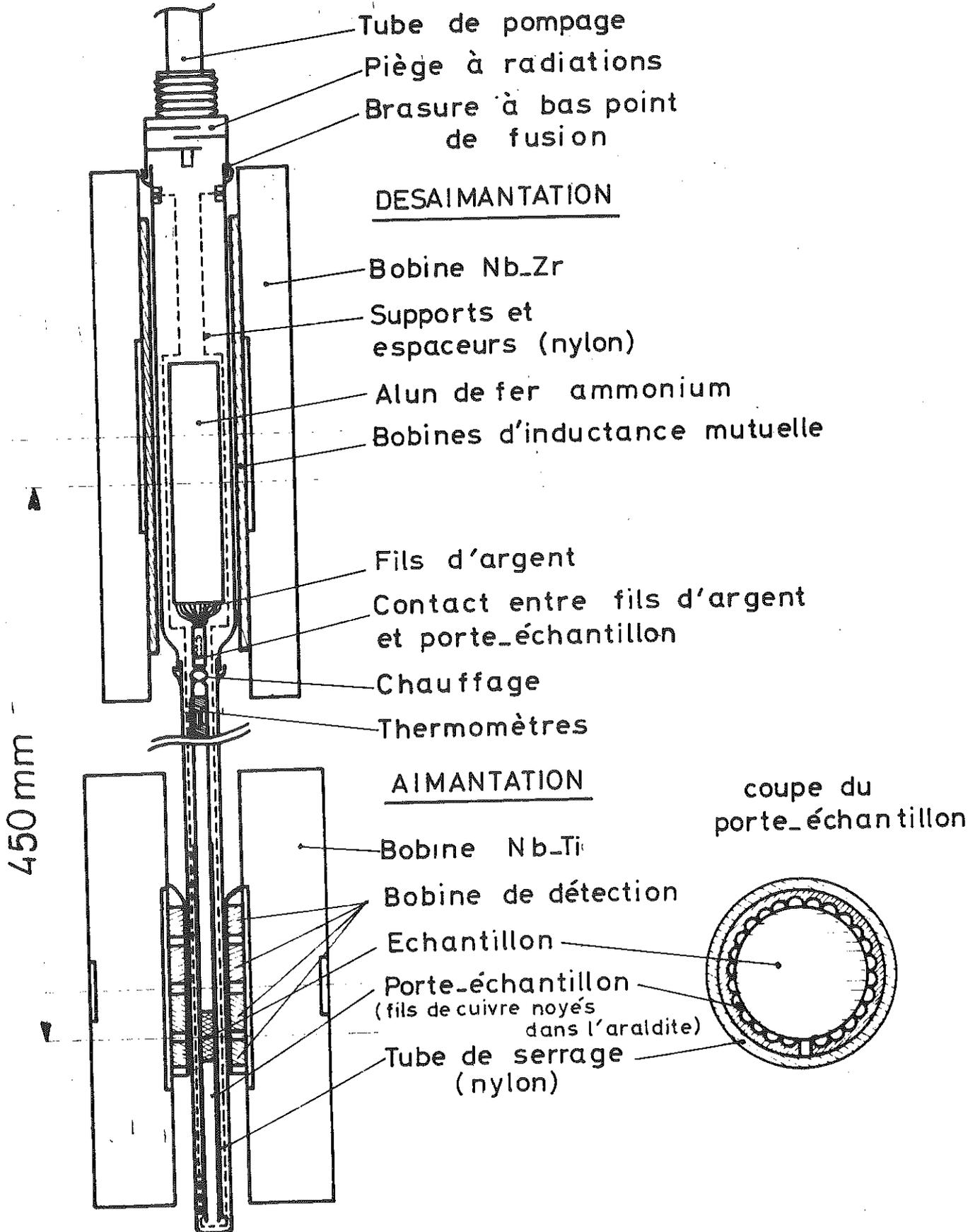


Figure 1 : Appareil de mesure de l'aimantation.

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

Nous avons mis au point un appareil de mesure de l'aimantation magnétique dans des champs pouvant maintenant atteindre 100 kOe à des températures entre 50 mK et 100 K (schéma : fig. 1).

Cet appareil est le fruit de la somme de progrès techniques effectués dans le Laboratoire, depuis qu'il existe, et de la collaboration de plusieurs chercheurs et techniciens.

Notre but était triple :

- mesures d'aimantations très faibles : l'aimantation des alliages très dilués peut être très faible et même quasiment nulle lorsque la contribution des impuretés magnétiques compense le diamagnétisme de la matrice, par exemple ;
- mesures de susceptibilités finales très faibles, pouvant éventuellement être superposées à une forte aimantation : ceci se révélera utile dans l'étude de la précipitation du cobalt dans le cuivre, au cours de laquelle l'aimantation de l'alliage augmente alors que la susceptibilité finale diminue ;
- mesures de susceptibilités initiales : ce dernier point peut être parfois impossible à réaliser avec l'utilisation des bobines supraconductrices dans lesquelles le champ rémanent n'est pas rigoureusement nul.

Notre contribution a été d'améliorer la sensibilité et la précision des mesures magnétiques par l'introduction d'un amplificateur galvanométrique et d'un voltmètre numérique intégrateur en remplacement du galvanomètre balistique.

### I - PRINCIPE DE LA MESURE

Les très basses températures sont obtenues par désaimantation adiabatique d'un sel d'alun de fer et d'ammonium maintenu en contact thermique permanent avec l'échantillon.

Les hautes températures ( $T > 4.2 \text{ K}$ ) sont obtenues par chauffage du porte-échantillon, le vide à l'intérieur de la cellule de mesure étant de l'ordre de  $10^{-6}$  torr. L'aimantation est mesurée par la méthode d'extraction : la cellule contenant l'échantillon, le sel paramagnétique, les fils de chauffage, les thermomètres haute et basse température, se déplace le long de l'axe du champ créé par une bobine supraconductrice ; le déplacement de l'échantillon dans un champ constant, entre deux enroulements bobinés en sens inverse et connectés en série, crée un signal aux bornes de ces enroulements : ce signal, amplifié par amplificateur galvanométrique et intégré à l'aide d'un voltmètre numérique intégrateur est proportionnel à l'aimantation. Le rapport entre l'aimantation et le signal est obtenu par la mesure de substances d'aimantation bien connue.

II - MESURE DE L'AIMANTATION

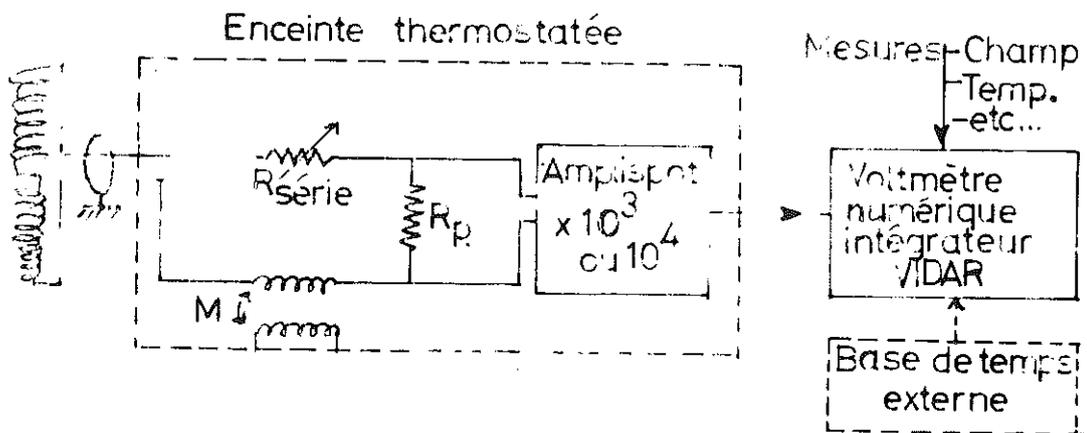


Figure 2 : Circuit avec amplificateur galvanométrique et voltmètre numérique intégrateur.

### 1) Circuit de mesure.

La figure 2 représente un circuit comprenant un amplificateur galvanométrique (amplispot utilisé sur le gain  $10^3$  ou  $10^4$ ) suivi d'un voltmètre numérique intégrateur (IDVM 521). Le temps d'intégration est variable, mais toujours supérieur à la durée d'une extraction (parfois, on l'allonge de façon à ce qu'il soit supérieur au temps que durent les courants de Foucault dans l'échantillon).

La résistance  $R_{\text{série}}$  permet de modifier la sensibilité du montage d'une part, de compenser la magnétorésistance de la bobine de mesure d'autre part. Le circuit de mesure comporte le secondaire d'une mutuelle-inductance  $M$ . En coupant un courant  $i$  dans le primaire de  $M$ , on détermine les sensibilités pour différentes valeurs du gain de l'amplificateur ou de la résistance-série.

### 2) Bobine de mesure.

Les échantillons ont une forme cylindrique standard :  $\emptyset$  7 mm,  $L = 20$  mm. Ceci impose les dimensions de la bobine de mesure.

La longueur de cette bobine est fixée, car la distance d'extraction, qui correspond à peu près à la distance entre axes des deux bobinages de mesure, doit être supérieure à 20 mm ; mais on est limité par l'homogénéité du champ magnétique : cette distance est finalement de 40 mm.

Le diamètre intérieur doit être tel que la cellule avec l'échantillon et le porte-échantillon puisse coulisser à l'intérieur de la bobine de mesure (diamètre extérieur de la cellule : 17 mm). Le diamètre extérieur est fixé par le diamètre utile de la bobine de champ magnétique (environ 30 mm).

Nous avons rempli ce volume de bobinage par 20 000 spires de fil de cuivre de 5/100 mm de diamètre. La résistance à 4.2 K est 76  $\Omega$ . Les variations de champ magnétique, beaucoup moins importantes que dans les bobines à eau, peuvent même en l'absence

d'échantillon, créer un signal dû à la différence de surface que peuvent présenter les deux bobinages de 10 000 spires chacun et introduire un bruit de fond lors des mesures. Nous avons compensé la bobine de mesure à mieux que 1 spire près dans les conditions de l'expérience ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) ; on annule le signal créé par une montée (ou une descente) continue du champ, en ajoutant ou retranchant quelques spires à l'un des bobinages.

### 3) Sensibilité et résolution.

La valeur absolue de l'aimantation est déterminée d'après un étalonnage du montage fait en mesurant une substance bien connue dont l'aimantation est proche de celle que nous mesurons dans les alliages dilués. Nous avons choisi l'or dont la susceptibilité est  $-1,425 \times 10^{-7}$  d'après C.M. HURD<sup>(1)</sup>.

A partir de cet étalonnage, nous avons mesuré le diamagnétisme du cuivre, de l'argent et le paramagnétisme du platine et vérifié la concordance avec les données de la littérature.

Nous nous sommes servis de diverses bobines de mesures adaptées aux bobines de champ utilisées : la sensibilité était typiquement de  $6,85 \times 10^{-5}$  uem/ digit. En prenant la moyenne sur dix mesures, dans de bonnes conditions (bruit de fond inférieur à 1 digit), nous arrivons à une résolution de 0.2 digit, soit

$$1.5 \times 10^{-5} \text{ uem}$$

Un bruit de fond inférieur à 1 digit représente à l'entrée de l'amplificateur une f.e.m. parasite inférieure à 5 nV (nécessité de thermostatier le circuit).

Un échantillon de cuivre de la forme standard pèse environ 7 g et présente une aimantation dans 60 kOe de  $4 \times 10^{-2}$  uem ; cette aimantation est mesurée à  $4 \times 10^{-4}$  près. Une bonne illustration des possibilités de l'appareil est donnée par la mesure d'un échantillon de 1,7 g d'aluminium pur pour lequel nous avons trouvé des oscillations quantiques (effet de Haas - van Alphen). Nous avons détecté, dans 20 kOe, des oscillations d'une amplitude de  $5 \times 10^{-4}$  uem/g, se superposant à une aimantation de  $1.65 \times 10^{-2}$  uem/g (fig. 3).

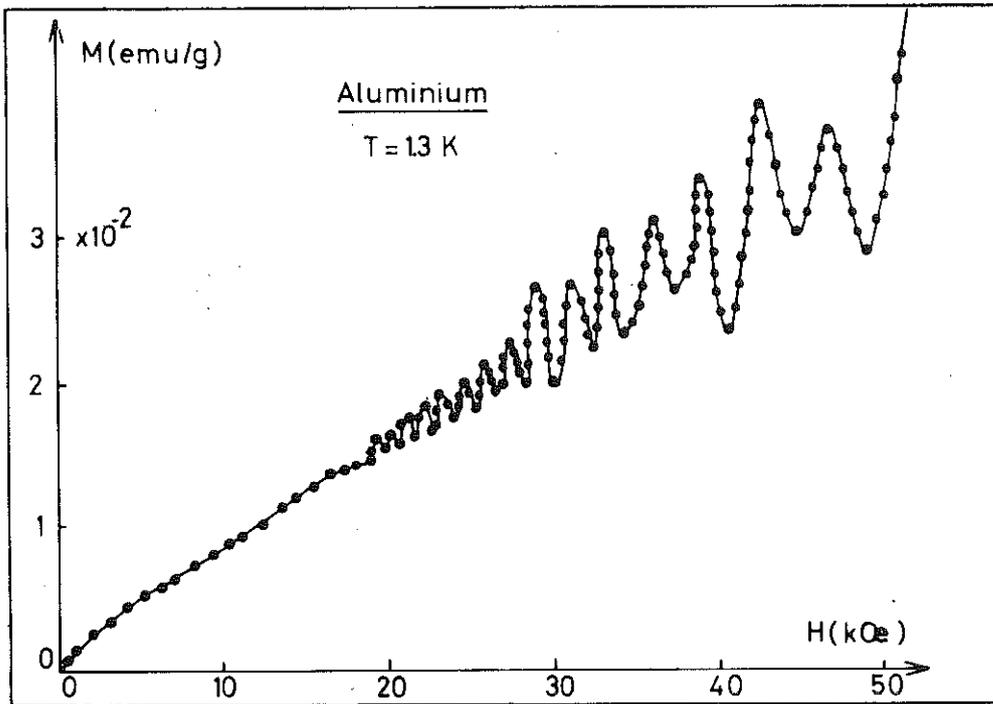


Figure 3 : Effet de Haas-Van Alphen sur un échantillon d'aluminium pur.

### III - BOBINES SUPRACONDUCTRICES

#### 1) Pour le champ sur l'échantillon.

Nous avons utilisé deux bobines supraconductrices ; certaines caractéristiques sont identiques :

- diamètre utile :  $\emptyset$  30 mm
- bobinage  $\emptyset$  int. 32 mm ;  $\emptyset$  ext. 95 mm ; longueur 175 mm
- homogénéité obtenue d'après un calcul machine, par une encoche intérieure et une encoche extérieure :

$$\frac{\Delta H}{H} \sim 10^{-3} \text{ sur } 6 \text{ cm.}$$

La première bobine est constituée de 30 000 spires, de fil THN 48 (Nb-Ti), d'une longueur totale de 6 000 m : Le champ maximum atteint est de 65 kOe, mais les mesures sont effectuées entre 0 et 58 kOe.

La seconde bobine est constituée de 22 000 spires de fil Niomax (Nb-Ti) d'une longueur totale de 4 250 m ; les 24 premières couches intérieures, qui supportent le champ le plus intense sont d'un diamètre plus fort (60/100 mm) que les 32 suivantes (40/100 mm). Le tout est fretté avec du fil inox, afin d'éviter les déformations dues aux forces importantes qui s'exercent. Le champ maximum atteint est 100 kOe ; les mesures sont faites entre 0 et 92 kOe.

Ces bobines ne subissent pas de vibrations mécaniques comme les bobines à eau ; l'utilisation d'alimentations régulées et de courts-circuits supraconducteurs permet d'obtenir une stabilité du champ de  $10^{-5}$ .

Champs faibles : On considère habituellement qu'il n'est pas possible d'effectuer des mesures en champ très faible avec des bobines supraconductrices. En général, on utilise deux appareils : un pour les mesures en champ fort, un second pour les mesures en champ faible, ce qui double le temps de travail. Il est donc intéressant d'étudier les possibilités d'utilisation d'une bobine supraconductrice en champ

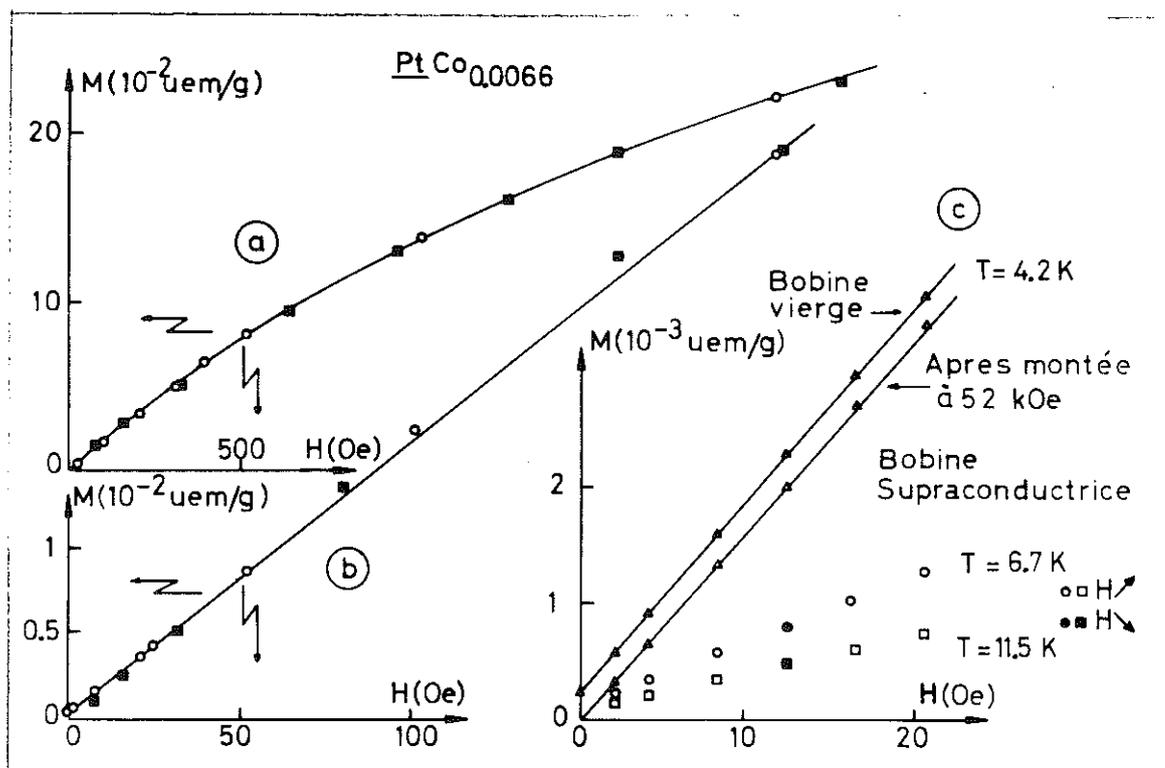


Figure 4 : Proportionnalité champ-courant et champ rémanent d'une bobine supraconductrice.

Courbes a et b :  $\circ$  bobine cuivre  $\blacksquare$  bobine supraconductrice.

faible. C'est ce que nous avons fait sur la première bobine supraconductrice utilisée. Nous avons mesuré, à 4.2 K, l'aimantation d'un Pt Co contenant 0,66% de cobalt dans des champs aussi bas que 2 Oe, le champ étant produit soit par une bobine supraconductrice, soit par une bobine en cuivre, fonctionnant dans l'azote liquide, construite spécialement par J.L. THOLENCE<sup>(2)</sup> pour les mesures en très bas champs.

L'échantillon a une aimantation qu'on peut mesurer de façon très précise sur les deux montages.

La courbe a (fig. 4) montre la proportionnalité des signaux jusqu'à 2 000 oersteds.

La courbe b (fig. 4) montre que l'aimantation est proportionnelle au champ jusqu'à 100 oersteds au moins. Dans ces conditions, les courbes c (fig. 4), obtenues avec la bobine supraconductrice, sont une preuve de la proportionnalité champ-courant dans des champs aussi bas que 2 oersteds.

Ces mesures sont reproductibles à la montée et à la descente du champ. Nous avons vérifié la reproductibilité des mesures, après une montée du champ à sa valeur maximum de 52 kOe: le champ rémanent est resté inférieur à sa valeur à l'état vierge (< 2 oersteds).

2) Le champ magnétique sur le sel est donné par une bobine de Nb-Zr, qui peut fournir un champ d'environ 40 kOe. Après la désaimantation adiabatique, le champ sur le sel doit rester très faible. Pour éviter tout échauffement par le champ de fuite de la bobine Nb-Ti, la distance entre le sel et l'échantillon est fixée à 45 cm, et la bobine Nb-Zr est court-circuitée après la désaimantation de manière à s'opposer à ce champ de fuite.

#### IV - SOURCE FROIDE ET PORTE-ECHANTILLON

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

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

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

La cellule elle-même est constituée de trois parties assemblées par des brasures à faible point de fusion, qui permettent un démontage facile.

Au niveau de la bobine de détection, l'ensemble porte-échantillon constitué seulement de tubes de grande longueur (par rapport à la longueur de la bobine de détection), donne une contribution à la mesure de l'aimantation inférieure à  $10^{-3}$  uem.

#### V - THERMOMETRIE

Les températures sont mesurées au moyen de résistances de carbone placées à 30 cm de l'échantillon. Ces résistances sont collées au moyen d'une résine époxy (Stycast) dans un cylindre de cuivre pur qui est maintenu en contact thermique avec les fils de cuivre de la même manière que l'échantillon. Une résistance de 220  $\Omega$ , 1/2 W (Speer) étalonnée à partir de la susceptibilité d'un nitrate de cérium magnésium est utilisée pour la mesure des températures inférieures à 4.2 K. La température mesurée au moyen de cette résistance peut être contrôlée,

soit en mesurant la température du bain d'hélium liquide (entre 1.3 K et 4.2 K) lorsque l'ensemble sel-échantillon est mis en contact thermique avec le bain au moyen de gaz d'échange, soit en mesurant la température à partir de la susceptibilité du sel paramagnétique lorsque la température est inférieure à 1.3 K.

Les températures supérieures à 4.2 K sont obtenues par chauffage de l'ensemble sel-échantillon. Ces températures sont régulées à l'aide d'une résistance de 220  $\Omega$ , 1/2 W (Speer) et mesurées avec une résistance de germanium ou mieux avec une diode As Ga préalablement étalonnées. Le gradient de température entre l'échantillon et les thermomètres est inférieur à 0.003 K à très basse température (0.05 K) et de l'ordre de 1% pour les températures élevées.

#### REFERENCES DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

---

- 1 - C.M. HURD, J. Phys. Chem. Solids 27, 1379 (1966).
- 2 - J.L. THOLENCE, Thèse Doctorat d'Etat, Grenoble (1973).



P R E M I E R E   P A R T I E

---

MAGNETISME DU FER DISSOUS DANS UNE MATRICE DE CuNi

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

Le fer, ferromagnétique à l'état massif, perd son moment magnétique à basse température, lorsqu'il est dilué dans une matrice de cuivre. Au fur et à mesure que l'on ajoute du nickel à la matrice, une aimantation moyenne par atome de fer réapparaît, croît et devient même plus importante qu'elle n'est dans le fer massif. C'est cette apparition du magnétisme dans les alliages de Cu Ni Fe que nous nous proposons de décrire ici.

Les bases de cette étude sont jetées en 1968<sup>(1)</sup>; pour expliquer la courbure de la variation de l'aimantation des Cu Ni en fonction de la concentration, dans la région où le ferromagnétisme apparaît, nous élaborons un modèle basé sur l'apparition discontinue de moments magnétiques sur les atomes de nickel entourés d'au moins huit premiers voisins de nickel. Ce modèle est ensuite développé par J.P. PERRIER<sup>(2)</sup> pour expliquer les moments géants observés par diffraction de neutron<sup>(3)</sup>. Enfin B. CORNUT<sup>(4)</sup> montre que ce même modèle rend compte du comportement de la susceptibilité en fonction de la concentration dans la région paramagnétique.

L'importance des interactions entre atomes d'une paire ou de groupes de trois impuretés pour l'apparition du magnétisme était apparue progressivement : interactions à courte distance dans Cu Co<sup>(5)</sup> ou Au Co<sup>(6)</sup>, interaction à longue distance dans Cu Fe<sup>(7)</sup>. Dans les alliages de Pd Ni, un atome de fer polarise toutes les impuretés de nickel situées à l'intérieur d'une sphère de 9 Å de rayon et induit un moment de  $15 \mu_B$ <sup>(8)</sup>.

Nous montrons que, dans la région équiatomique de Cu Ni, à chaque atome de fer est associé un moment de  $6 \mu_B$ ; nous expliquons ce résultat en supposant que le fer est magnétique dans cette région et polarise tous les atomes de nickel premiers voisins qui l'entourent<sup>(9)</sup>. Ce modèle est ensuite confirmé par des mesures d'effet Mossbauer<sup>(10)</sup>. Il ne reste plus qu'à faire le lien entre matrice de cuivre pure et matrice équiatomique de Cu Ni; le même modèle peut être étendu jusqu'aux plus faibles concentrations de nickel,<sup>(11)</sup> où il rejoint alors l'interprétation de THOLENCE et TOURNIER<sup>(7)</sup> pour le Cu Fe.

Le comportement magnétique de toute impureté de transition dans une matrice peut être caractérisé par une température critique,  $T_K$  (température de Kondo) qui dépend de son voisinage. La susceptibilité d'une telle impureté peut s'écrire

$$\chi = \frac{C}{T + T_K}$$

Trois cas se présentent :

i) La température de mesure,  $T$ , est beaucoup plus grande que  $T_K$  : la susceptibilité devient  $\chi = \frac{C}{T}$  et l'impureté est dite magnétique. C'est le cas du Cu Mn : dans la gamme de températures de mesures usuelles ( $> 1$  K), il présente une loi de Curie ; il faut descendre en dessous de 100 mK pour faire apparaître une déviation à cette loi.

ii)  $T$  est beaucoup plus petit que  $T_K$  :  $\chi = \frac{C}{T_K}$  est alors pratiquement indépendante de la température ; l'impureté a un comportement non magnétique. C'est le cas du nickel dilué dans le cuivre, dont la température de Kondo est estimée à quelques milliers de degrés.

iii) Enfin, lorsque  $T_K$  est de l'ordre de la température de mesure, on parle d'impuretés plus ou moins magnétiques ou d'impuretés presque magnétiques.

La plupart des alliages contiennent les trois sortes d'impuretés en différentes proportions. Ainsi les alliages Au Co <sup>(6)</sup> ou Cu Co (3ème partie) ont une susceptibilité initiale pouvant s'exprimer comme la somme

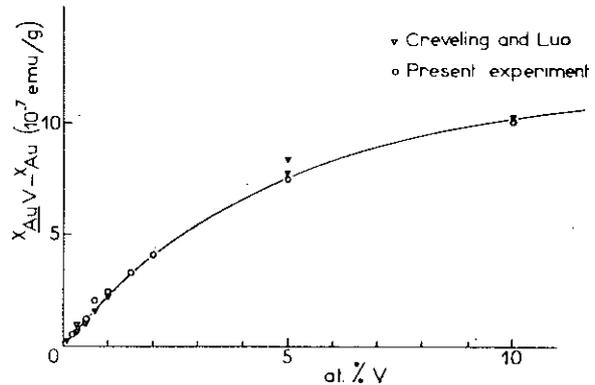
d'un terme non magnétique dû aux atomes isolés, avec une température de Kondo de quelques centaines de degrés,

d'un terme presque magnétique, dû aux atomes en paires, de températures de Kondo respectivement 25 et 68 K,

et d'un terme magnétique dû aux groupe de trois atomes de cobalt ou plus, donnant jour à de l'ordre magnétique à très basse température.

Le cas de l'alliage Au V est très semblable. La température de Kondo des atomes de vanadium isolés dans l'or est du même ordre de grandeur, mais, ici, un plus proche voisin produit l'effet inverse : un

accroissement de  $T_K$  (12)  
 (Publication ci-jointe).  
 La susceptibilité initiale peut se représenter par la somme d'un terme de température  $T_K = 225$  K pour les atomes isolés et d'un terme de température  $T_K = 1120$  K pour les atomes non isolés (figure ci-contre).



— The low temperature susceptibility of Au V alloys vs. concentration (the data are from ref. [7] and from Mr. Tissier). The solid line is the function

$$c(1-c)^{12} \mu_1^2 / 3k(T+T_1) + [c-c(1-c)^{12}] \mu_2^2 / 3k(T+T_2)$$

yielding indicatively  $T_1 = 225$  °K and  $T_2 = 1120$  °K for the Kondo temperatures of the isolated and non isolated impurities respectively, if we assume for the effective moments

$$\mu_1 = \mu_2 = 3 \mu_B.$$

Ainsi dans deux espèces de système avec le même  $T_K$ , la présence d'un voisin entraîne de grandes modifications (dans un sens ou dans un autre) du caractère magnétique de l'impureté.

Pour des valeurs plus grandes de  $T_K$ , il faut de plus fortes interactions : dans le Cu Ni, huit premiers voisins sont nécessaires à un atome de nickel pour qu'il porte son moment de  $0,6 \mu_B$ .

Au contraire, pour des valeurs plus faibles de  $T_K$ , des interactions entre voisins éloignés de plusieurs distances interatomiques peuvent suffire à faire apparaître le magnétisme : c'est le cas du Cu Fe.

Avant de commencer notre étude des Cu Ni Fe, il est nécessaire de rappeler nos connaissances sur Cu Fe et Cu Ni.

Cu Fe

THOLENCE et TOURNIER (9) ont analysé leurs mesures d'aimantation,  $M(H)$ , en fonction du champ magnétique, des alliages Cu Fe à  $T = 1.3$  K, en une partie  $M_1$  représentant l'aimantation des impuretés isolées et proportionnelle à la concentration  $c$  de fer, et une partie  $M_2$  représentant l'aimantation due aux paires d'impuretés et proportionnelle à  $c^2$ , soit  $M(H) = c M_1(H) + c^2 M_2(H)$ . De même la susceptibilité

initiale peut s'écrire (en uem)

$$\chi(T) = \frac{N c S(S+1) 4\mu_B^2}{3kM_b(T+T_1)} + \frac{N 130c^2 2S(2S+1) 4\mu_B^2}{3kM_b(T+T_2)}$$

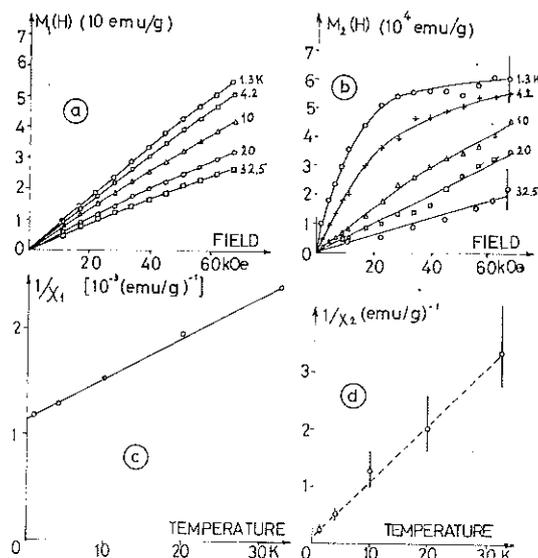
où S est le spin du fer,  
N le nombre d'Avogadro,  
M<sub>b</sub> la masse molaire

(figure ci-contre). Il y a donc un terme correspondant aux atomes de fer isolés, de température critique

T<sub>1</sub> = 29 K ; les atomes ne sont pas magnétiques à très basses températures : la courbe M<sub>1</sub>(H) est une droite jusqu'à 60 kOe. Le second terme est relatif aux paires

composés d'atomes de fer distants au plus de 11 Å : les deux atomes ont alors leur température de Kondo abaissée

près de 1 K et ont un comportement magnétique avec, en particulier, une courbe M<sub>2</sub>(H) se saturant dans environ 40 kOe.



— A summary of the analysis vs. concentration and temperature on CuFe alloys. a) Isolated impurities contribution. b) Pairs contribution. c) The susceptibility of isolated impurities is well described by a Curie Weiss law. d) The mean susceptibility of pairs obeys more or less a Curie Weiss law.

Ces propriétés nous ont donné l'idée que, de la même manière, la proximité d'un atome de nickel pourrait abaisser la température de Kondo d'un atome de fer, primitivement isolé dans le cuivre, et le rendre magnétique.

Une hypothèse de départ pour expliquer l'apparition du magnétisme sur le fer dans Cu Ni est qu'une paire Fe Ni soit une entité magnétique de température de Kondo T<sub>2</sub> bien définie et beaucoup plus petite que celle de l'impureté isolée, T<sub>1</sub> = 29 K. (Ici, T<sub>2</sub> doit être de 1 K pour expliquer les variations thermiques de χ<sub>2</sub>(T)).

Cu Ni

Le comportement magnétique des alliages Cu Ni est bien illustré sur la figure 1. Il se caractérise

par une susceptibilité croissant rapidement avec la concentration de nickel (fig. 1a et fig. 2),

par une apparition du magnétisme, vers 30% de nickel, très brutale : l'aimantation est multipliée par 3,5 lorsque la concentration passe de 34 à 38% (fig. 1b et fig. 3),

par une variation linéaire de l'aimantation en fonction de la concentration, lorsque  $C > 0,6$ .

A ces trois points essentiels, s'ajoute l'existence de moments géants de 8 à 10  $\mu_B$  mis en évidence par diffraction de neutron <sup>(3)</sup> et par mesure d'aimantation.

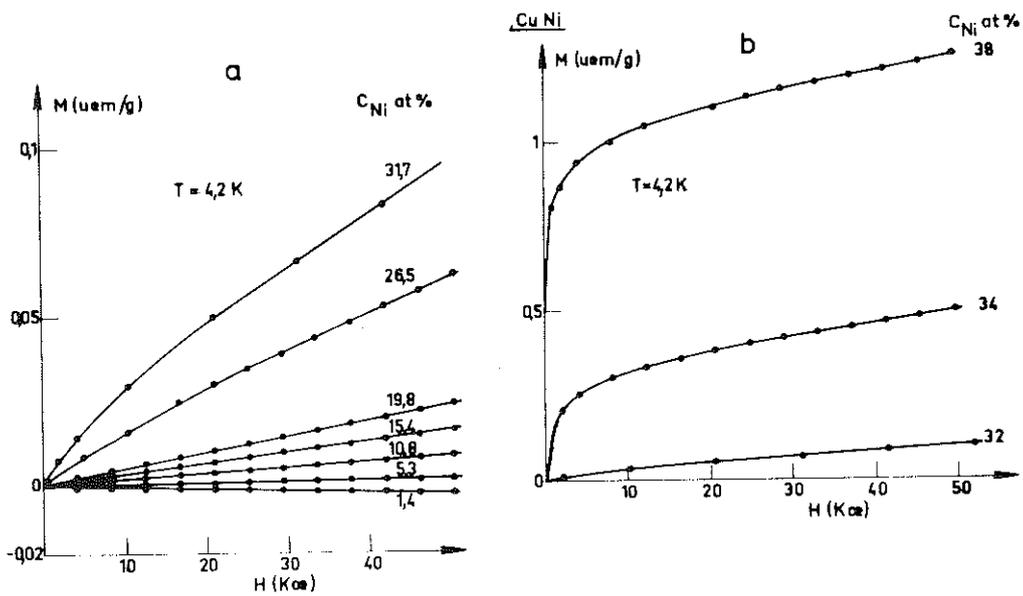


Figure 1 : Apparition du magnétisme dans les alliages Cu Ni.

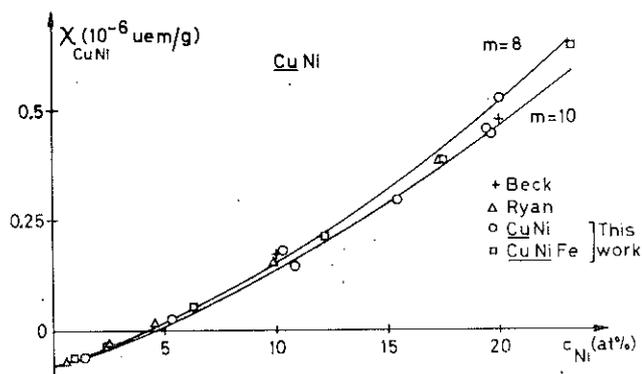


Figure 2 : Susceptibilité des alliages Cu Ni et Cu Ni Fe en fonction de la concentration en nickel,  $c_{Ni}$ .

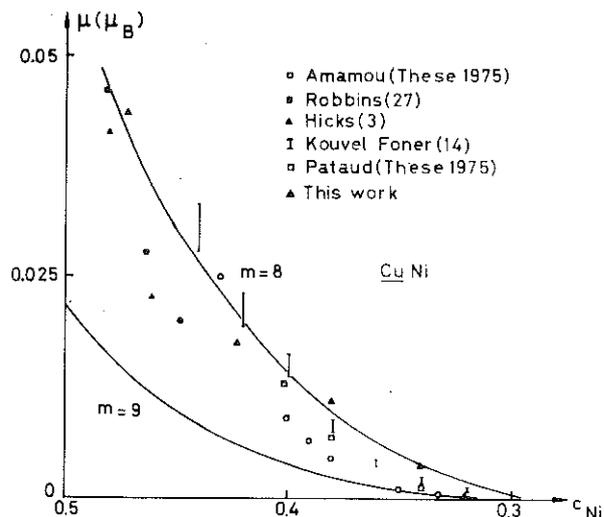


Figure 3 : Moment moyen par atome de nickel dans Cu Ni en fonction de la concentration en nickel,  $c_{Ni}$ .

Pour les hautes concentrations, le modèle de bandes rigides reste encore tout à fait valable pour expliquer la variation linéaire de l'aimantation en fonction de la concentration en nickel. Cependant, ce modèle ne peut expliquer l'apparition du magnétisme telle qu'elle se présente, ni, en particulier, les moments géants.

Dans la région critique, les interactions à courte distance deviennent importantes et il faut avoir recours à un modèle d'apparition locale du magnétisme. La variation rapide de l'aimantation en fonction de la concentration du nickel suggère que le magnétisme apparaît lorsque les atomes de nickel sont entourés par un nombre important de voisins de même nature.

Nous supposons que le comportement magnétique d'un atome caractérisé par son  $T_K$  dépend uniquement du nombre de plus proches voisins de son espèce. Pour un certain nombre critique,  $T_K$  devient nul ; l'impureté est alors magnétique et on suppose qu'elle porte son moment maximum. Une telle hypothèse a été utilisée la première fois par JACCARINO et WALKER<sup>(13)</sup>, qui expliquaient l'apparition de magnétisme sur les atomes de fer dans Nb-Mo-Fe, en supposant que le moment des atomes de fer est zéro, lorsqu'il est entouré par moins de 7 atomes de Mo, et maximum en cas contraire.

La susceptibilité d'une impureté de nickel, isolée dans le cuivre, s'écrit :

$$\chi_0 = \frac{c}{T_K(0)}$$

car la température de mesure  $T$  est très faible devant la température caractéristique  $T_K(0)$ .

Si  $\rho$  est la densité locale d'états sur un atome de nickel isolé dans une matrice de cuivre, la susceptibilité locale de cet atome est de la forme

$$\chi_0 \approx \frac{\rho}{1 - U\rho}$$

où  $U$  est l'interaction de Coulomb effective. Un atome de nickel se trouvant en position de plus proche voisin du premier, peut induire sur celui-ci une variation  $\Delta\rho$  de la densité d'états  $\rho$  et une variation  $\Delta(U\rho)$  de  $U\rho$ . Si on suppose ce phénomène additif, la susceptibilité locale d'un atome de nickel ayant  $\underline{n}$  atomes de nickel proches voisins s'écrit

$$\chi_n = \chi_0 \left( 1 + n \frac{\Delta\rho}{\rho} \right) / \left( 1 - \frac{n\Delta(U\rho)}{1 - U\rho} \right)$$

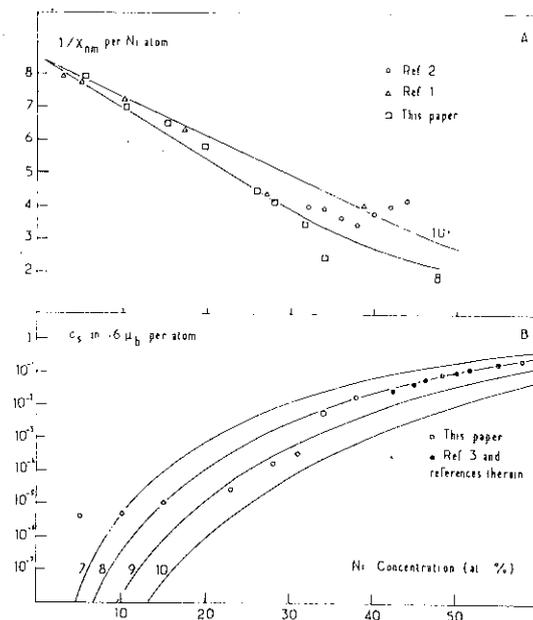
Pour simplifier, le terme  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  peut être négligé, car l'effet principal sur  $\chi_n$  est produit par le dénominateur. Soit  $1/m$  la valeur de  $\underline{n}$  pour laquelle le dénominateur devient nul. On peut écrire simplement :

$$\chi_n = \chi_0 / \left( 1 - \frac{n}{m} \right) = \frac{c}{T_K(0) \left( 1 - n/m \right)}$$

La température caractéristique de l'atome de nickel entouré de  $\underline{n}$  nickel proches voisins décroît linéairement, quand le nombre de nickel proches voisins croît ; lorsque cette température devient nulle, pour  $n \geq m$ , la susceptibilité devient infinie : il y a apparition d'un moment local. Prenant  $P(n)$  comme probabilité pour un site d'être entouré par  $\underline{n}$  atomes de nickel voisins, la susceptibilité des atomes de nickel non magnétique sera

$$\chi_{NM} = \sum_{n < m} P(n) \chi_n$$

Sur la figure ci-contre, on a tracé  $1/\chi_{NM}$  par atome de nickel pour  $m = 8$  et  $10$ . D'autre part, le moment moyen par site, lorsque  $n \geq m$ , est donné par  $\sigma_s = \mu_{Ni} \times \sum_{n \geq m} P(n)$ , où  $\mu_{Ni}$  est le moment maximum du nickel. Sur la figure ci-contre, les courbes théoriques de  $\sigma_s$  sont tracées pour  $m = 7, 8, 9$  et  $10$ . En dessous de 20% de nickel, les valeurs de  $\sigma_s$ , trop élevées, indiquent une proportion d'impuretés magnétiques parasites non négligeable (4 ppm de fer ; voir chapitre I).



— CuNi. a) Reciprocal susceptibilities of non magnetic atoms compared with theoretical curves for  $n = 8$  and  $n = 10$ . b) Mean moment per atom compared with theoretical curves for  $n = 7, 8, 9, 10$ .

Les courbes théoriques pour  $m = 8$  et  $9$  sont aussi représentées sur les figures 2 et 3.

Pour la susceptibilité la meilleure valeur pour  $m$  est  $9 \pm 1$ . Pour le moment magnétique, de 34% à 60% de nickel, le mieux est  $m = 8$  ; pour les concentrations inférieures à 32%,  $m = 9$  semble meilleur. Une explication qualitative consiste à supposer que les atomes presque magnétiques ( $n = m - 1$ ) sont polarisés par les atomes magnétiques, comme le Pd dans Pd Fe. La bonne valeur pour  $m$  serait donc  $m = 9$ , et le bon accord avec  $m = 8$  pour  $0,34 < c < 0,6$  serait dû à la polarisation des atomes presque magnétiques.

Des expériences de diffraction de neutrons<sup>(3)</sup> révèlent que, dans les alliages de Cu Ni près de la composition critique, l'aimantation spontanée à basse température est distribuée de façon inhomogène en nuages de grands moments (environ  $8 \mu_B$ ) s'étendant sur beaucoup d'atomes. Sur les mêmes alliages, des mesures de susceptibilité magnétique,

combinées avec des mesures d'aimantation à saturation <sup>(14)</sup> aboutissent à la même conclusion : des moments géants de (10-12)  $\mu_B$  dont la concentration varie de 0,3% à 0,012% quand la concentration de nickel varie de 44% à 32%.

Les atomes magnétiques sont groupés en nuages à l'intérieur desquels ils sont fortement couplés ; dans le domaine paramagnétique, ces nuages sont plus ou moins indépendants et donnent jour au superparamagnétisme. PERRIER <sup>(2)</sup> a montré que le modèle d'environnement est capable d'expliquer l'existence de tels moments géants, même dans un alliage parfaitement désordonné.

En effet, les environnements de deux atomes voisins ne sont pas indépendants, de telle sorte qu'il y a une corrélation entre leurs probabilités d'être magnétiques. On peut alors calculer des paramètres d'ordre à courte distance entre les moments, donnant un bon ordre de grandeur de la taille du moment géant moyen.

Ces moments géants ont été retrouvés par effet Mossbauer <sup>(10)</sup>, amplifiés (17 - 20  $\mu_B$ ), dans la même région, à l'intérieur des alliages Cu Ni Fe. Nous avons pu mettre en évidence par mesures magnétiques de tels moments géants et donner une explication qualitative de leurs propriétés.

## C H A P I T R E I

### PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le problème de la ségrégation dans les alliages Cu Ni (et par conséquent dans les alliages Cu Ni Fe) mériterait à lui seul une étude très détaillée. Les modèles, que nous utilisons basés sur une hypothèse de désordre parfait, nous poussent à obtenir des solutions solides les plus désordonnées possible. Dans la 3ème partie, nous commençons une étude de la précipitation du cobalt dans le cuivre au cours de laquelle nous cherchons à obtenir un tel état : certaines conclusions peuvent rétrospectivement donner des solutions aux problèmes que nous nous étions posés pour les Cu Ni.

Tous les auteurs ayant étudié les Cu Ni ont été confrontés à la ségrégation : ce phénomène a souvent été mis en évidence expérimentalement <sup>(15,16,17,18,19,20)</sup> : il peut être obtenu par irradiation aux neutrons <sup>(3,17,18)</sup>, par déformation plastique <sup>(15,16,19)</sup> ou par traitements thermiques <sup>(15)</sup>. Des mesures de résistivité <sup>(15,17,19)</sup>, de chaleur spécifique <sup>(20)</sup> de susceptibilité magnétique <sup>(15,16)</sup> ou de coefficient de Hall <sup>(16,19)</sup> ont permis de détecter la présence de régions riches en nickel. Par des mesures de diffusion diffuse de neutrons, B. MOZER et D.J. KEATING <sup>(21)</sup> ont prédit une température critique de séparation de phase dans un alliage  $\text{Cu}_{0.525}\text{Ni}_{0.475}$ , en accord avec celle extrapolée de données thermodynamiques de RAAPP et MAAK <sup>(22)</sup> et d'ORIANI et MURPHY <sup>(23)</sup>.

Certains auteurs affirment qu'il est impossible d'empêcher la formation d'agglomérats dans un échantillon de 50 grammes <sup>(24)</sup>. C'est aussi l'avis de C.G. ROBBINS et al. <sup>(25)</sup>, qui affirment que des paramètres d'ordre à courte distance sont nécessaires, pour décrire les propriétés statistiques de l'alliage.

La température de Curie est très sensible à la ségrégation ; nous avons utilisé cette propriété <sup>(1)</sup>, pour étudier l'effet des traitements thermiques dans les alliages Cu Ni.

Plusieurs propriétés semblent bien établies par l'ensemble de ces études :

- un alliage refroidi lentement depuis une température de recuit élevée présente une ségrégation assez importante ;

- au-dessous d'une température critique de 360°C, toutes les expériences tendent à prouver que le nickel se répartit en agglomérats ; au-dessus de cette température, les agglomérats se redissolvent.

Notre étude<sup>(1)</sup> montre que l'état désordonné obtenu par trempe après un recuit à 500°C ou à 1000°C est le même dans les alliages Cu Ni.

Le fait que la température critique du phénomène est très proche de la température de Curie du nickel nous avait fait penser que le phénomène de ségrégation pouvait être influencé par les propriétés magnétiques.

Pratiquement, pour obtenir une bonne solution solide de Cu Ni, il faut recuire l'échantillon à une température supérieure à 500°C et le tremper rapidement.

Nos échantillons ont été préparés au four à induction. Après fusion sous vide pendant quelques minutes, les échantillons sont coulés directement dans un creuset refroidi à l'eau<sup>(26)</sup>. La contamination de l'échantillon par le creuset lui-même est réduite, car l'alliage liquide est en semi-lévitation au-dessus d'un support de cuivre refroidi à l'eau.

Aucun traitement thermique n'a été effectué et ceci pour deux raisons :

- La méthode de fabrication permet une trempe rapide qui conserve bien l'homogénéité de l'alliage fondu
- toute méthode de recuit pollue plus ou moins l'échantillon.

Pour les Cu Ni, les concentrations nominales et analysées sont très voisines. Au contraire, pour les Cu Ni Fe elles sont différentes ; dans un premier temps, nous avons voulu connaître la concentration en nickel de nos alliages sans les détruire ; nous avons pu la déterminer par des mesures de la résistivité, dont la variation en fonction de la concentration de nickel est bien connue<sup>(27)</sup>. Par la suite, l'analyse des trois constituants Cu, Ni, Fe a été faite par spectroscopie d'absorption atomique et a confirmé les premiers résultats. Les tableaux ci-dessous donnent les résultats obtenus.

Concentration de nickel en at%			Concentration de fer en (a.p.m.)	
Nominale	Résistivité	Analyse Chimique	Nominale	Analyse Chimique
<u>Cu Ni Fe</u>	1	0.96	100	114
	5	2.48	100	94
	10	5.58	100	115
	15	11.1	100	114
	28	15.9	100	113
	23	21.8	23.3	100
<u>Cu Ni</u>	1	1.38	0	6
	5	5.28	0	1
	10	10.81	0	7
	15	15.42	0	20
	23	19.75	0	18
	28	26.5	0	15

Conclusion : Nos mesures magnétiques nous donnent une idée de la qualité de nos échantillons.

1) Pour les alliages Cu Ni Fe, la bonne concordance de nos points et de ceux de MISHRA et al. <sup>(28)</sup> est un indice favorable : en effet, les lingots étaient homogénéisés par un recuit à 1050°C et une trempe à l'eau. Les échantillons coupés dans ces lingots, étaient comprimés de  $\sim 20\%$  en trois directions perpendiculaires et de nouveau recuits à 1050°C et trempés à l'eau.

2) Nous avons remarqué (Introduction de cette Première Partie, alliage Cu Ni) que, pour les concentrations de nickel inférieures à 20%, les alliages Cu Ni présentaient une aimantation trop forte pour être expliquée uniquement par le magnétisme du nickel. La détermination, dans les Cu Ni Fe, de l'aimantation moyenne par atome de fer dissous dans le Cu Ni nous permet d'attribuer ces trop fortes aimantations à la présence de 4 ppm de fer.

Il est à noter que nous avons estimé le même taux d'impuretés de fer dans les Cu Co (3ème Partie), pour expliquer la différence d'aimantation entre l'état le plus désordonné obtenu et la solution solide idéale. C'est aussi la pollution moyenne, déterminée par activation, dont a tenu compte B. CORNUT <sup>(29)</sup> dans les alliages Au Yb préparés de la même manière. Pour déterminer de si faibles teneurs d'impuretés, l'analyse par spectroscopie d'absorption atomique semble assez peu sûre.

## CHAPITRE II

### RESULTATS ET MODELE

#### I - MESURES

Nous avons mesuré l'aimantation  $M(H,T)$  de tous nos échantillons entre 0 et 50 kOe à différentes températures comprises entre 50 mK et 70 K (en général 0.05,; 0.3 ; 1.3 ; 2.2 ; 4.2 ; 10 ; 20 ; 60 K). Dans des champs suffisamment faibles pour que les courbes  $M(H,T)$  soient linéaires, nous avons mesuré la susceptibilité initiale

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \text{ constant}}$$

en fonction de la température de 50 mK jusqu'à 70 K.

Nous donnons deux exemples des courbes d'aimantation brutes obtenues sur les alliages  $\text{Cu Ni}_{0.01}\text{Fe}$  et  $\text{Cu Ni}_{0.17}\text{Fe}$  (fig. 4).

Pour le premier, -à champ fort et à  $T < 1.3$  K, l'aimantation

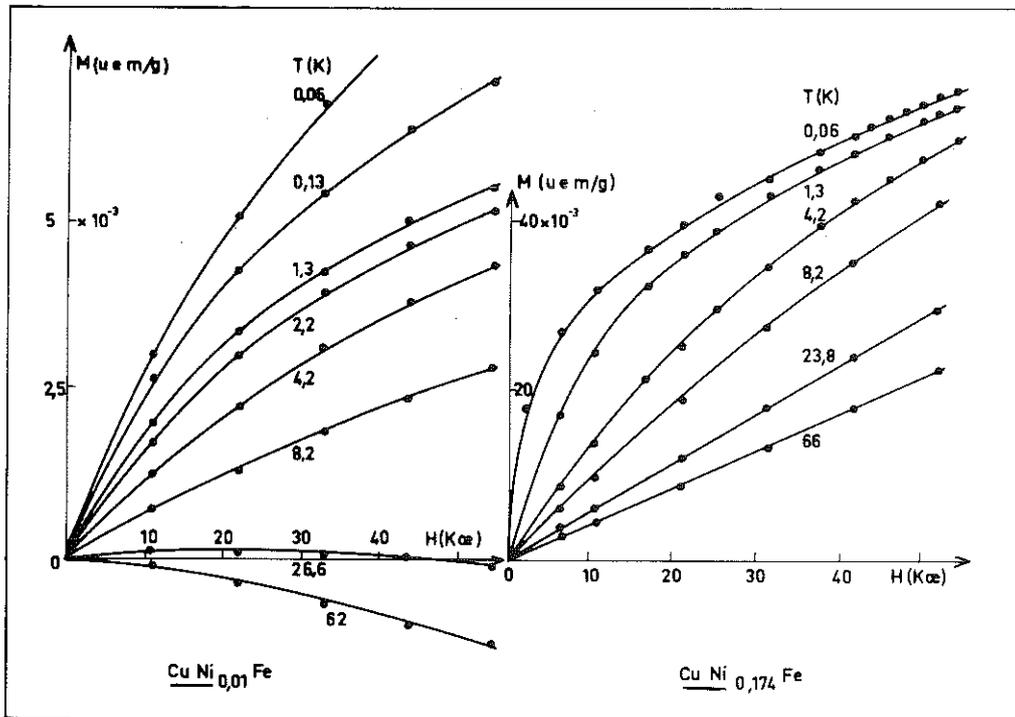


Figure 4 : Exemple de courbes d'aimantation de  $\text{Cu Ni Fe}$ .

augmente rapidement, quand la température baisse : ceci est dû, pour l'essentiel, à l'aimantation nucléaire du cuivre, dont la contribution est relativement importante pour les faibles concentrations.

-même à 50 kOe, il est évident que la saturation n'est pas atteinte, comme dans les Cu Fe.

Pour le second, l'effet de l'aimantation nucléaire se fait relativement beaucoup moins sentir, et la saturation de l'aimantation semble atteinte dans les champs utilisés.

Nous verrons que, à  $C_{Ni} = 0.01$ , les atomes de fer isolés et donc non magnétiques sont encore les plus nombreux, tandis qu'à  $C_{Ni} = 0.17$ , 90% des atomes de fer sont magnétiques.

Aimantation nucléaire du cuivre : nous avons cherché à déterminer l'aimantation nucléaire du cuivre sur les échantillons où son effet se fait le plus sentir ( $C_{Ni} = 0.01, 0.024$  et  $0.063$ ). La contribution de cette aimantation nucléaire est

$$M_n = \frac{C_n}{T} H = \chi_n H$$

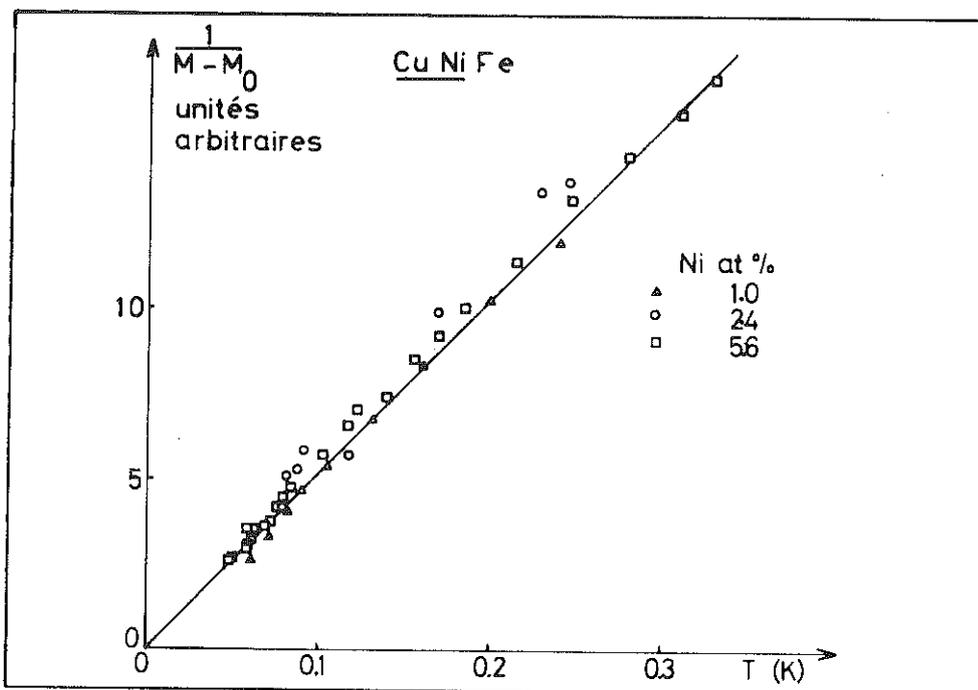


Figure 5 : Evaluation de l'aimantation nucléaire du cuivre.

Elle devient importante à très basse température ( $T \leq 0.3$  K, par exemple), alors que la somme des autres contributions tend vers une constante  $M_0$ , si bien que l'aimantation totale

$$M = M_0 + \frac{C_n}{T} H$$

Dans ces conditions, à champ constant,  $\frac{1}{M-M_0} = f(T)$  est une droite, passant par l'origine dont la pente nous donne  $C_n$ . C'est ce que nous avons vérifié dans  $H = 50$  kOe (fig. 5) ; la pente de la droite moyenne tracée à travers tous les points nous donne

$$0,47 \times 10^{-8} < C_n < 0,49 \times 10^{-8} \text{ uem}$$

Le cuivre est composé essentiellement de  $c_1 = 69\%$  de  $\text{Cu}^{63}$ , dont le moment nucléaire est  $g_1 \mu_N = 2,22 \mu_N$  et de  $c_2 = 31\%$  de  $\text{Cu}^{65}$ , dont le moment nucléaire est  $g_2 \mu_N = 2,38 \mu_N$ . Pour les deux isotopes, le spin nucléaire est  $I = 3/2$ . Avec ces données, on calcule la constante de Curie nucléaire,  $C_n$  (en uem) :

$$C_n = \frac{N (c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2) \mu_N^2 I(I+1)}{3 k M_0}$$

On trouve  $C_n = 0,49 \times 10^{-8}$  uem, en très bon accord avec nos mesures.

Par la suite, toutes nos mesures sont corrigées de l'aimantation nucléaire du cuivre. L'ensemble des courbes d'aimantation corrigées de l'aimantation nucléaire à 0.05 K et 1.3 K est montré sur la fig. 6. L'ensemble des courbes de variation de la susceptibilité en fonction de la température se trouve sur la figure 7.

A ces mesures, nous ajouterons celles effectuées en 1968<sup>(1)</sup> sur des alliages Cu Ni Fe, contenant 1% at. de fer et entre 30 et 60% de nickel : ces mesures d'aimantation ont été effectuées de 0 à 20 kOe entre 1.3 et 77 K dans un montage à bobine à eau (montage Tournier).

Les mesures de température de Curie avaient été faites à l'aide d'un pont de Hartshorn en observant la disparition de la perméabilité magnétique en champ faible.

Ces résultats avaient fait l'objet d'une publication<sup>(9)</sup>.

## II - MODELE

### 1) Les notations sont les suivantes.

$X_M$	est la susceptibilité du métal ou de l'alliage M ;
$c_{Fe}$	est la concentration en fer ;
$c_{Ni}$	est la concentration en nickel ;
$S_{Fe}$	est le spin du fer ;
$S_{Ni}$	est le spin du nickel ;
$S$	est le spin d'un atome de fer et de ses premiers voisins de nickel ;
$N$	est le nombre d'Avogadro ;
$M$	est la masse molaire de l'alliage ;
$\mu_B$	est le magnéton de Bohr ;
$k$	est la constante de Boltzmann ;

Les autres notations seront définies dans le texte.

### 2) Les hypothèses sont les suivantes.

- a) Un atome de fer n'est pas magnétique, quand il n'a aucun atome de nickel proche voisin.
- b) Un atome de fer porte un moment  $2S_{Fe} = 2,6 \mu_B$ , quand un second atome de fer se trouve parmi les 520 sites qui l'entourent : la concentration de paires d'atomes de fer est  $130 c_{Fe}^2$ .
- c) Un atome de fer porte un moment  $\mu_{Fe} = 2,6 \mu_B$ , quand il a un atome de nickel proche voisin.
- d) Un atome de nickel porte un moment  $\mu_{Ni} = 0,6 \mu_B$ , quand il est premier voisin d'un fer.
- e) Les hypothèses faites pour les alliages Cu Ni restent valables : un nickel porte un moment magnétique  $\mu_{Ni}$ , quand il a au moins huit premiers voisins de son espèce.

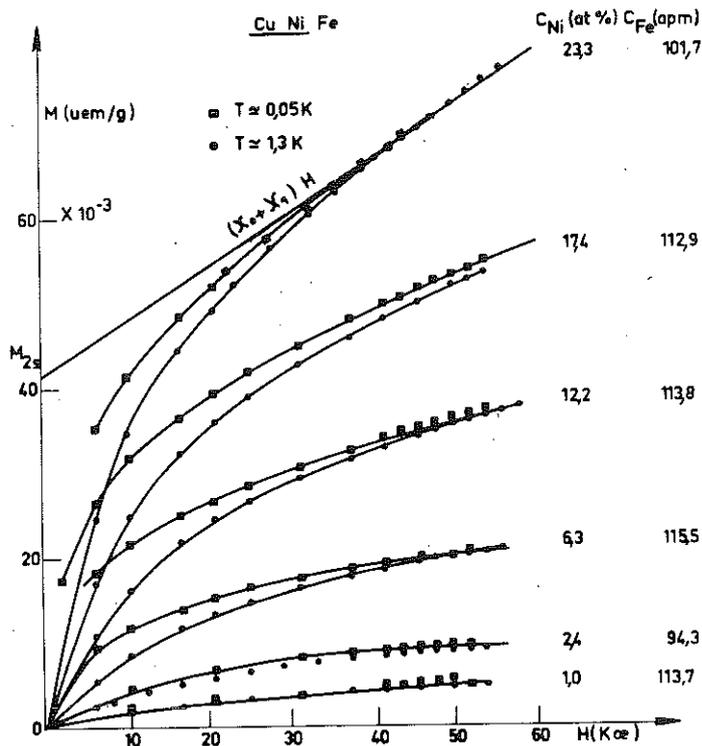


Figure 6 : Courbes d'aimantation des alliages Cu Ni Fe à 0,05 et 1,3 K.

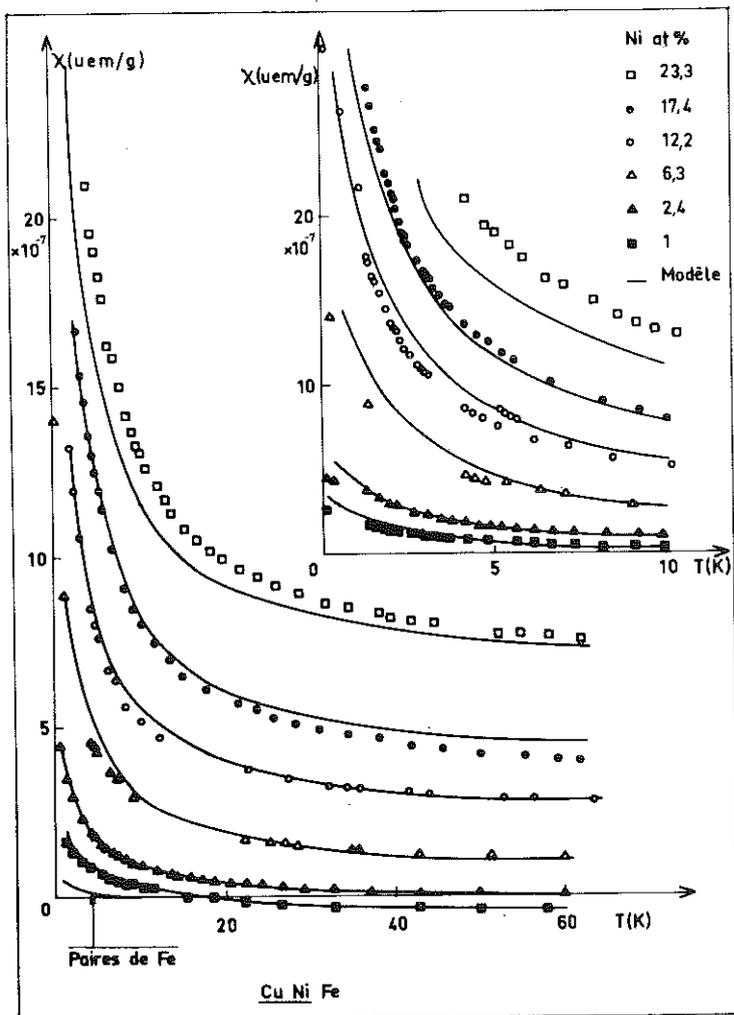


Figure 7 : Variation thermique de la susceptibilité des alliages Cu Ni Fe.

Courbes continues = modèle.

3) L'aimantation additionnelle

$\Delta M$ , due au fer dissous dans le Cu Ni est la somme de deux termes :

- le premier est l'aimantation des atomes de fer non isolés

$$c_{Fe} [ 1 - (1 - c_{Ni})^{12} ] 2 S_{Fe}$$

- le second est l'aimantation des atomes de nickel premiers voisins d'un atome de fer ; dans ce terme, il ne faut pas compter les atomes de nickel qui avaient huit premiers voisins de leur espèce dans le Cu Ni (probabilité P(8)) et étaient donc déjà magnétiques

$$c_{Ni} [ 1 - P(8) ] [ 1 - (1 - c_{Fe})^{12} ] 2 S_{Ni}$$

L'aimantation,  $\Delta M$ , obtenue expérimentalement en soustrayant à l'aimantation du Cu Ni Fe celle de la matrice de Cu Ni vaut donc

$$\Delta M = c_{Fe} [ 1 - (1 - c_{Ni})^{12} ] 2 S_{Fe} + c_{Ni} [ 1 - P(8) ] [ 1 - (1 - c_{Fe})^{12} ] 2 S_{Ni}$$

a) Alliages contenant  $c_{Ni} < 0,23$  et  $c_{Fe} = 100$  ppm :

On a :

$$\begin{cases} 1 - (1 - c_{Fe})^{12} \approx 12 c_{Fe} \\ P(8) \approx 0 \end{cases}$$

La concentration des atomes de fer magnétiques est

$$c_{Fe} [ 1 - (1 - c_{Ni})^{12} ]$$

Le moment additionnel par atome de fer magnétique est

$$\mu = 2 S = 2 S_{Fe} + \frac{12 c_{Ni} 2 S_{Ni}}{1 - (1 - c_{Ni})^{12}} \quad (1)$$

b) Alliages contenant  $c_{Ni} \geq 0,32$  et  $c_{Fe} = 1\%$  at.

Dans ce cas,  $1 - (1 - c_{Ni})^{12} > 0,99$  ; tous les atomes de fer sont pratiquement magnétiques.

D'autre part, à ces concentrations de nickel, le magnétisme commence à apparaître dans le Cu Ni parce que P(8) devient différent de zéro.

Enfin, on a toujours à 6% près

$$1 - (1 - c_{Fe})^{12} = 12 c_{Fe}$$

On écrit donc que le moment additionnel par atome de fer est

$$\mu = 2 s = 2 S_{Fe} + 12 c_{Ni} [1 - P(8)] 2 S_{Ni} \quad (2)$$

### III - DISCUSSION

#### 1) Moment additionnel dû au fer.

##### a) Susceptibilité :

Alliage Cu Fe (fig. 8) :

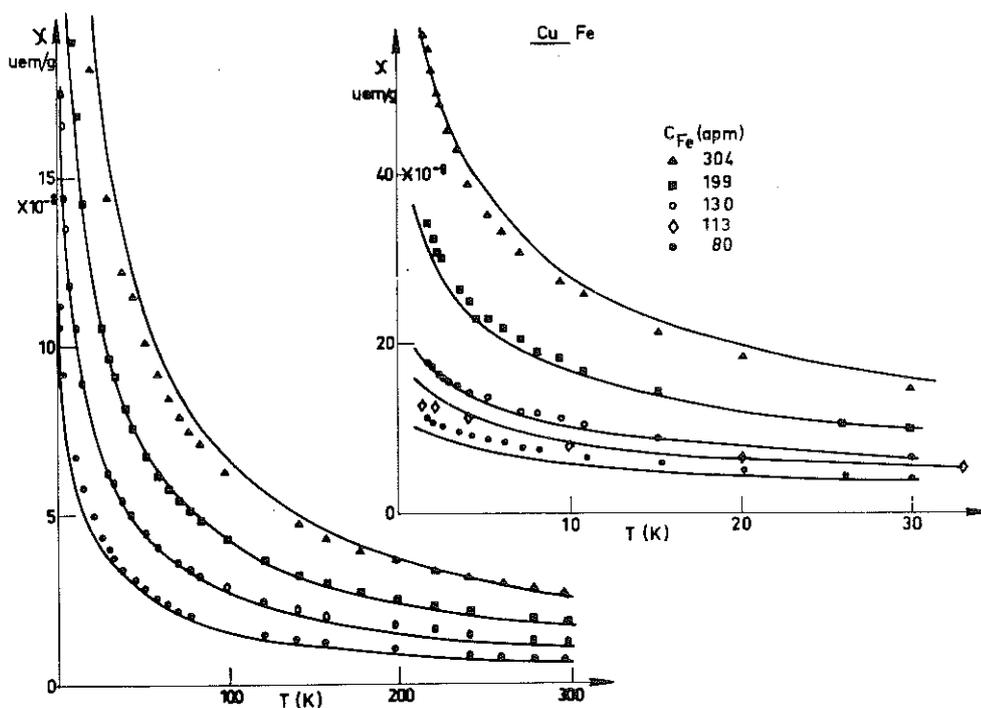


Figure 8 : Variation thermique de la susceptibilité des alliages Cu Fe. Courbes continues = modèle.

EKSTRÖM et MYERS<sup>(3)</sup> ont mesuré la susceptibilité d'échantillons Cu Fe dans la gamme de 1,7 à 300 K. Nous avons reporté leurs points expérimentaux dans la figure 8. Dans cette figure, les courbes continues sont obtenues à partir de la formule

$$\chi_{\text{Cu Fe}} = \chi_{\text{Cu}} + \frac{f c_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}} (S_{\text{Fe}} + 1) 4 \mu_{\text{B}}^2}{3kM(T+T_1)} + \frac{N 130 c_{\text{Fe}}^2 (2S_{\text{Fe}}) (2S_{\text{Fe}} + 1) 4 \mu_{\text{B}}^2}{3kM(T+T_2)} \quad (3)$$

dans laquelle  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures caractéristiques des impuretés isolées et des paires respectivement. Nous avons pris, pour toutes les courbes

$$\begin{aligned} S_{\text{Fe}} &= 1,3 \\ T_1 &= 26 \text{ K} \\ T_2 &= 1 \text{ K} \end{aligned}$$

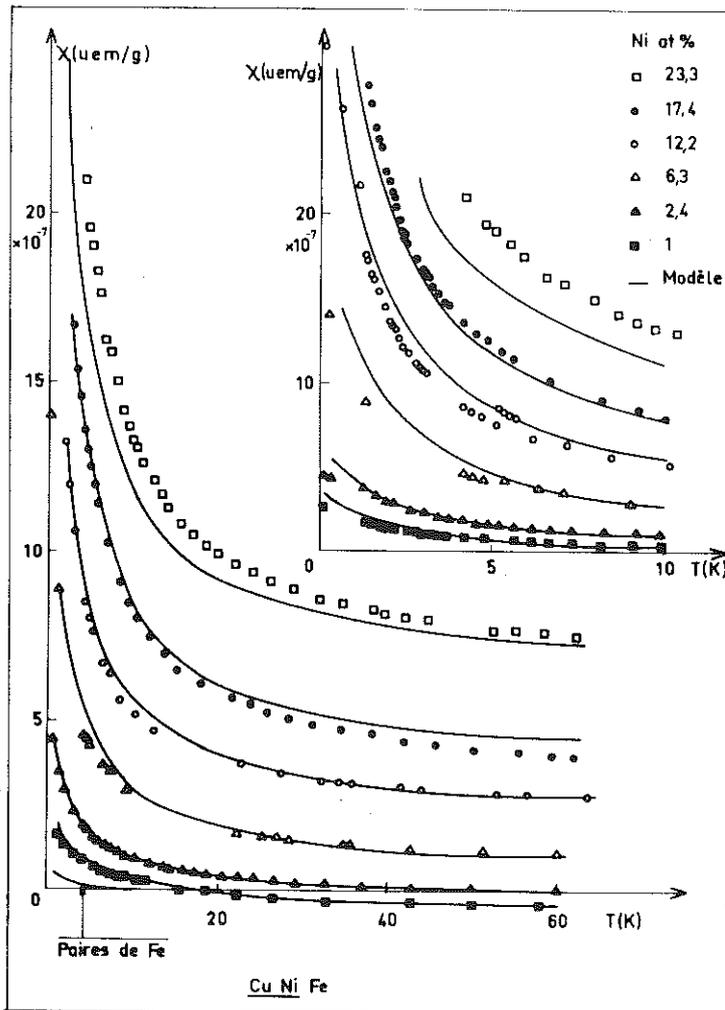


Figure 7 : Variation thermique de la susceptibilité des alliages Cu Ni Fe.

Courbes continues = modèle

Cette formule (3), donnée par Tholence, pour interpréter ses mesures entre 0 et 30K, donne aussi une très bonne représentation du comportement de la susceptibilité jusqu'à 300 K, pour des concentrations de fer allant jusqu'à 300 ppm.

Alliage Cu-Ni-Fe ( $c_{Ni} < 0,23$  ;  $c_{Fe} = 100$  ppm) (fig. 7) :

Les résultats de nos mesures sont reportés dans la fig.7. Les courbes continues sont obtenues à partir de la formule (4), analogue à la formule (3).

$$\chi_{CuNiFe} = \chi_{CuNi} + \frac{\int c_{Fe} (1-c_{Ni})^{12} S_{Fe} (S_{Fe} + 1) 4\mu_B^2}{3k_B(T + T_1)} + \frac{\int c_{Fe} [1-(1-c_{Ni})^{12}] S_1 (S_1 + 1) 4\mu_B^2}{3k_B(T + T_2)} \quad (4)$$

dans laquelle  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures caractéristiques des atomes de fer isolés et des atomes de fer magnétiques respectivement ; le terme relatif aux paires de fer est négligeable, sauf pour  $c_{Ni} = 0.01$  et  $T < 10$  K (fig. 7). Les valeurs de  $\chi_{CuNi}$  sont les susceptibilités finales des courbes d'aimantation des alliages Cu Ni, mesurées à  $T = 4.2$  K dans des champs de 50 kOe (fig. 1) et représentées en fonction de  $c_{Ni}$  dans la figure 2. Le deuxième terme de la formule (4) est relatif aux atomes de fer isolés et le troisième aux atomes de fer magnétiques. La valeur de S est

$$S = S_{Fe} + \frac{12 c_{Ni} S_{Ni}}{1 - (1 - c_{Ni})^{12}} \quad (1)$$

Les valeurs numériques prises sont :

- $S_{Fe} = 1.3$
- $S_{Ni} = 0.3$
- $T_1 = 26$  K
- $T_2 = 1$  K

et

$c_{Ni}$ (at.%)	1	2.4	6.3	12.2	17.4	23.3
S	1.616	1.641	1.718	1.856	1.998	2.175

Avec ces valeurs, les résultats expérimentaux sont bien représentés pour toutes les concentrations de nickel, dans toute la gamme de température.

Mesures de S. MISHRA et P.A. RECK<sup>(28)</sup> (Fig. 9) :

Ces auteurs ont mesuré la susceptibilité initiale de 0 à 300 K d'échantillons  $\text{Cu Ni}_{0.1}\text{Fe}$  et  $\text{Cu Ni}_{0.2}\text{Fe}$  contenant 0, 100, 500 et 1000 ppm Fe. Leurs points expérimentaux sont reportés dans la figure 9. Ils ont ajusté leurs courbes expérimentales à l'aide de somme de plusieurs fonctions de Brillouin par une méthode de moindres carrés. Ils interprètent leurs résultats en termes d'amas magnétiques contenant 1, 2 et 3 atomes de fer ou plus et les atomes de nickel proches voisins de ces atomes de fer. Cependant, le grand nombre de paramètres utilisés entraîne un sérieux doute sur la validité du modèle proposé.

Les courbes continues de la figure 9 sont obtenues à partir de la formule (4) : l'accord est très satisfaisant même pour 1000 ppm de fer.

Mesures sur  $\text{Cu Pd Fe}$ <sup>(31)</sup> (figure 10) :

Les susceptibilités de  $\text{Cu Pd Fe}$  contenant de 0 à 40% de Pd et entre 150 et 300 ppm de fer ont été mesurées entre 1,7 et 300 K par EKSTRÖM et al.<sup>(31)</sup>. Leur interprétation est que le fer induit un moment magnétique d'environ  $0,35 \mu_B$  sur les plus proches voisins de palladium et que, réciproquement, la proximité d'un atome de Palladium, entraîne une stabilisation du moment du fer, indiquée par un abaissement de sa température de Kondo. Cette interprétation est très proche de la nôtre et nous avons testé sur leurs données les formules (1) et (4), dans lesquelles nous remplaçons  $S_{\text{Ni}}$  par  $S_{\text{Pd}} = 0,18$ . Les courbes s'ajustent mieux avec  $S_{\text{Fe}} = 1,2$ .

b) Aimantation :

Faibles concentrations  $c_{\text{Ni}} \leq 23\%$  :

A température fixe, l'aimantation de l'alliage  $\text{Cu Ni Fe}$ , après soustraction de la contribution nucléaire du cuivre, peut s'écrire

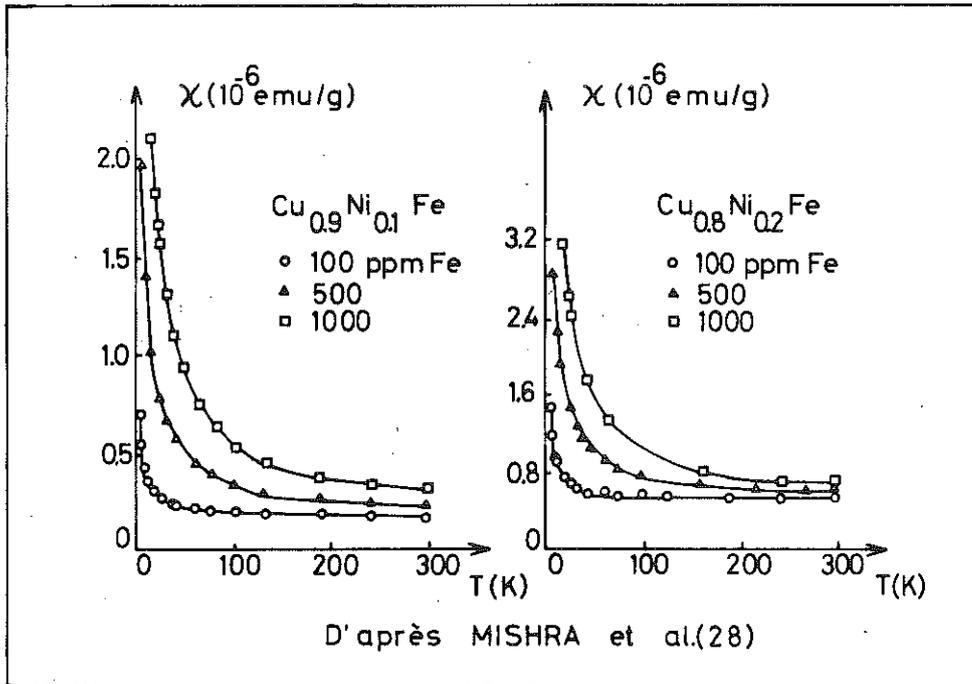


Figure 9 : Variation thermique de la susceptibilité des alliages Cu Ni Fe d'après Mishra et al.(28).  
 Courbes continues = modèle.

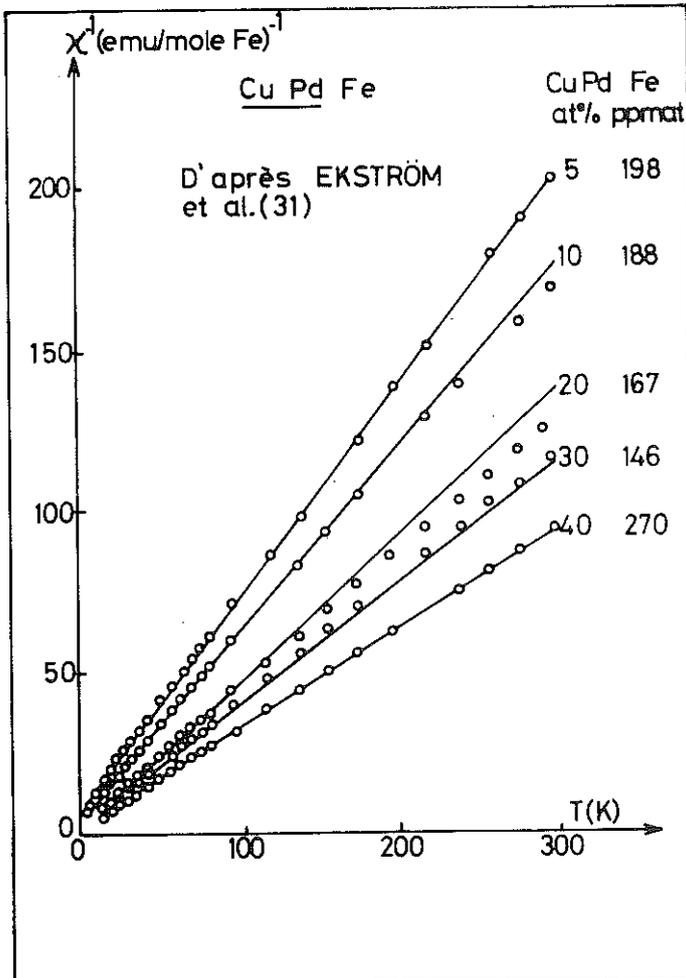


Figure 10 : Variation thermique de la susceptibilité des alliages Cu Pd Fe d'après Ekström et al(31).

Courbes continues = modèle

$$M(H) = \chi_{\text{Cu Ni}} H + M_1(H) + M_2(H)$$

où  $M_1(H)$  est l'aimantation des atomes de fer isolés et  $M_2(H)$  celle des atomes de fer magnétique.

Comme dans Cu Fe, l'aimantation  $M_1(H) = \chi_1 H$  est une droite dans tous les champs utilisés, vu la forte température de Kondo des atomes de fer isolés : c'est pourquoi la susceptibilité finale des courbes  $M(H)$  est égale à  $(\chi_{\text{Cu Ni}} + \chi_1)$  (fig. 6). On obtient donc la saturation,  $M_{2s}$  de  $M_2(H)$ , en extrapolant en champ nul la tangente de pente  $(\chi_{\text{Cu Ni}} + \chi_1)$  aux courbes  $M(H)$ . Cette aimantation à saturation s'écrit

$$M_{2s} = \frac{N c_{\text{Fe}}}{N_0} [1 - (1 - c_{\text{Ni}})^{12}] 2s \mu_B$$

On peut en tirer une valeur de  $S$  que nous comparons sur la figure 11 à la valeur calculée et utilisée pour représenter les courbes  $\chi(T)$ .

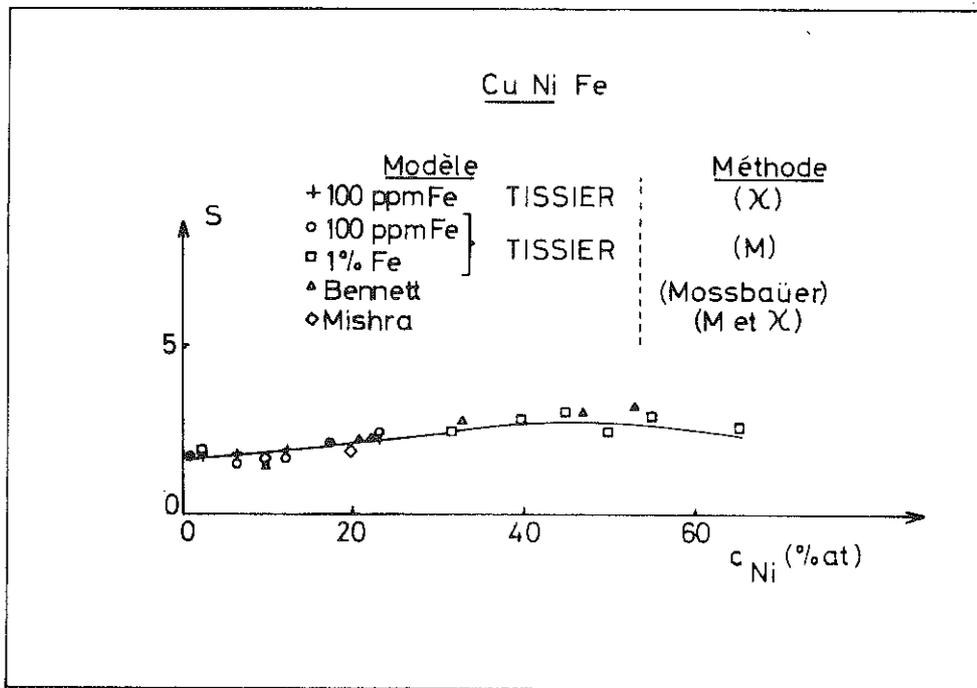


Figure 11 : Valeurs du spin  $S$  d'après différents auteurs et par différentes méthodes.  
 Courbes continues = modèle.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les valeurs calculées de  $S$  aux valeurs tirées de  $M_{2s}$ , en utilisant pour  $c_{Fe}$  soit la concentration nominale, donnant  $S_I$ , soit la concentration analysée, donnant  $S_{II}$ .

$c_{Ni}$ at. %	0.96	2.38	6.3	12.2	17.4	23.3
$S$	1.62	1.64	1.72	1.86	2.00	2.18
$S_I$	2.13	1.66	1.61	1.80	2.30	2.45
$S_{II}$	1.61	1.80	1.37	1.57	2.03	2.41

En dernier lieu, nous avons tracé la variation du rapport  $M_2(H)/M_{2s}$  en fonction du champ pour tous les échantillons (fig. 12) : les courbes sont très semblables à la courbe équivalente obtenue pour les Cu Fe<sup>(7)</sup> ; en particulier, toutes ces courbes se saturent dans environ 40 kOe, et d'autant plus vite que la concentration en nickel est plus forte, ceci allant de paire avec l'accroissement du moment magnétique.

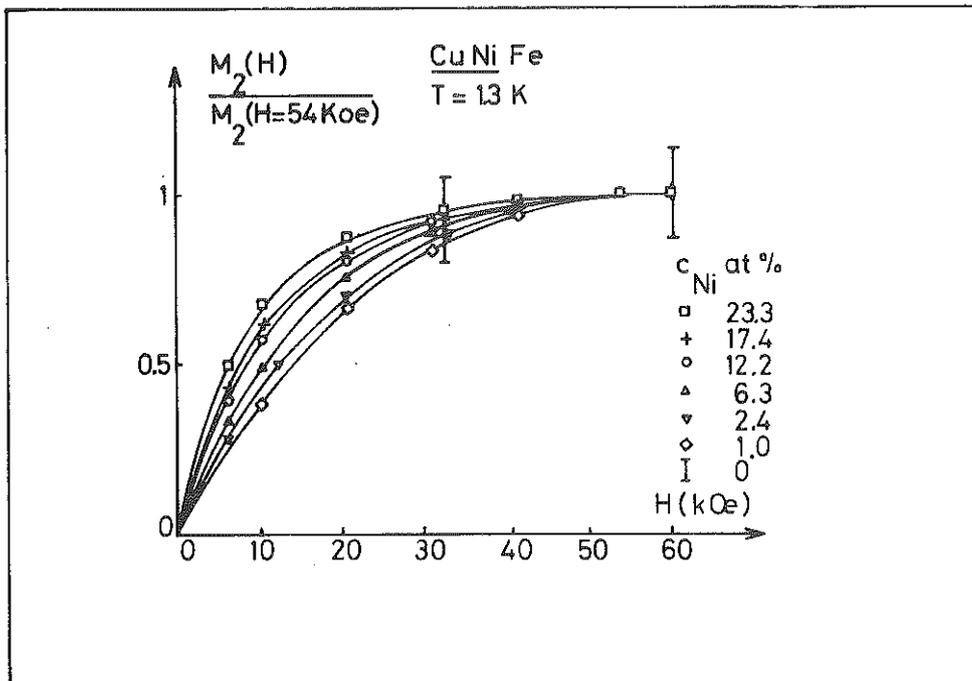


Figure 12 : Variation relative de l'aimantation de la partie magnétique en fonction du champ, pour les alliages Cu Ni Fe et Cu Fe.

Fortes concentrations :  $0.32 \leq c_{Ni} \leq 0.65$  ;  $c_{Fe} = 1\%$  at. :

Les alliages Cu Ni Fe contenant de 32% à 65% de nickel ont été mesurés à 1.3 K de 0 à 20 kOe. Pour ces fortes concentrations de nickel, la saturation est atteinte dans 10 kOe.

Le moment par atome de fer est alors

$$\mu = 2 S = 2 S_{Fe} + 12 c_{Ni} 2S_{Ni} [1 - P(8)] \quad (2)$$

Les valeurs de S ainsi obtenues sont données dans le tableau ci-dessous, ainsi que les valeurs mesurées. Les valeurs mesurées sont aussi reportées dans la figure 11.

$c_{Ni}$ (at%)	0.32	40	45	50	55	65
S	2.38	2.67	2.75	2.75	2.65	2.4
$S_{mesuré}$	2.39	2.77	2.98	2.38	2.9	2.58

L'accord reste bon, bien que la concentration de fer soit aussi grande que 1%.

c) Effet Mossbauer<sup>(10)</sup> :

Les mesures par effet Mossbauer ont été effectuées sur des alliages Cu Ni Fe contenant de 10 à 53% de nickel : la mesure par effet Mossbauer est une mesure locale du champ hyperfin sur un atome de fer magnétique, dû au fer magnétique et à son proche environnement de nickel (1ère couche). Le champ hyperfin est donc proportionnel à notre moment additionnel donné par la formule (2). La formule utilisée par BENNETT et al. est

$$\mu = (2,85 + 0,6 n) \mu_B$$

en prenant  $2,85 \mu_B$  et  $0,6 \mu_B$  comme moments pour le fer et le nickel respectivement et  $n$  étant le nombre moyen de nickel plus proches voisins

d'un fer. Cette formule est analogue à la formule (2) ; elle n'a pas à tenir compte des atomes de nickel déjà magnétiques dans le Cu Ni, puisque la mesure donne directement le moment par atome de fer magnétique (d'où l'absence d'un terme  $[1 - P(8)]$ ).

De ces mesures effectuées à diverses températures, on peut tirer une quantité proportionnelle à la constante de Curie : le moment tiré de cette constante de Curie est en bon accord avec celui tiré de la saturation du champ hyperfin aux concentrations  $c_{Ni} \leq 33\%$ .

#### d) Conclusion :

Lorsqu'on ajoute du fer dans une matrice de Cu Ni, le moment additionnel dû au fer est très bien expliqué par notre modèle dans une gamme de concentration de nickel allant de 0 à 65%, la concentration en fer pouvant être aussi grande que 1%.

Quand la concentration en nickel est faible ( $c_{Ni} \leq 0,3$ ), le moment additionnel est limité au fer magnétique et à quelques atomes de nickel proches voisins ; ces petits amas ferromagnétiques sont relativement éloignés et réagissent indépendamment les uns des autres à la température. C'est pourquoi on retrouve (par atome de fer magnétique) la même valeur de moment à partir de la constante de Curie paramagnétique. Ce fait est vérifié aussi bien par les mesures d'aimantation que par les mesures d'effet Mossbauer.

Sur la figure 11, sont reportées les valeurs du moment additionnel dû au fer tirées des différentes mesures d'aimantation (28 et les nôtres) et des mesures d'effet Mossbauer (10).

#### 2) Moments géants.

Nous avons déjà signalé l'existence de moments géants,  $G$ , dans les alliages Cu Ni près de la concentration critique, où le magnétisme apparaît. Pour obtenir une idée de la valeur de  $G$  et du nombre  $n$  de ces moments géants à partir de l'aimantation à saturation  $\sigma$  et de la constante de Curie  $C$ , on écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \frac{n \int G \mu_B}{N_0} \\ C = \frac{n \int G^2 \mu_B^2}{3k N_0} \end{array} \right.$$

C'est ainsi que KOUVEL et al. <sup>(14)</sup> ont déterminé la présence de moments géants de 10 à 12  $\mu_B$  de concentration 0,012% à 0,3% lorsque  $c_{Ni}$  varie de 32 à 44%.

Notre modèle (2) a permis d'expliquer ces moments géants et a montré qu'il s'étendaient sur 60 sites.

Dans Cu Ni Fe, les mesures, par effet Mossbauer <sup>(10)</sup> de la valeur à saturation du champ hyperfin et de sa variation thermique montrent l'existence de moments géants de 17 et 20  $\mu_B$  dans les alliages à 47 et 53% de nickel.

En aimantation <sup>(1)</sup>, les alliages à 32 et 40% de nickel ont été mesurés entre 0 et 20 kOe à plusieurs températures : 1.2, 4.2, 20, 64, 77 K. Malgré le petit nombre de points, nous avons pu estimer les valeurs des constantes de Curie C pour ces deux alliages. Connaissant  $\sigma$  et C, nous avons pu déterminer la présence de 0,3% d'amas magnétiques (soit 1 amas pour 3 atomes de fer) portant 16 et 26  $\mu_B$  pour  $c_{Ni} = 0.32$  et 0.4 respectivement. Dans Cu Ni, les moments géants occupent chacun 55 sites ; leur concentration étant 0,3%, ils occupent au total 0,3% x 55 = 16% des sites. Il est donc très possible qu'un fer sur trois se couple ferromagnétiquement avec ces moments pour donner un moment total, somme du moment géant préexistant dans le Cu Ni et du moment additionnel du fer introduit dans le Cu Ni donné par la formule (2).

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

Nous pouvons maintenant décrire dans un simple et même modèle l'ensemble des propriétés des alliages Cu Ni, Cu Fe et Cu Ni Fe.

Le fer isolé dans une matrice de cuivre n'est pas magnétique ; sa température de Kondo est de 29 K. Lorsqu'un second atome de fer vient au voisinage du premier (à une distance de 11 Å), cette température de Kondo est abaissée près de 1 K et les deux atomes de fer forment une entité magnétique.

Le même effet est obtenu lorsque c'est un atome de nickel qui vient en position de premier voisin d'un fer dans la matrice de cuivre : la température de Kondo du fer est abaissée de la même façon et l'atome de nickel devient lui-aussi magnétique, alors que, isolé dans le cuivre, il ne l'était pas. On se trouve ainsi en présence d'une paire Fe-Ni magnétique. Lorsque le nombre d'atomes de nickel s'accroît, de nouveaux atomes de nickel viennent s'ajouter à l'atome de nickel de la paire et deviennent, eux-aussi, magnétiques. Le moment additionnel, dû au fer dans le CuNi, devient alors supérieur au moment du fer massif.

Enfin, dans la zone de concentration, où apparaît le magnétisme et où existent des moments géants dans le Cu Ni, des moments géants existent aussi dans le CuNi Fe ; ils sont plus grands que dans le Cu Ni, car ils résultent du couplage ferromagnétique entre les moments géants, pré-existant dans le Cu Ni et le moment additionnel du fer.



REFERENCES Cu Ni Fe

---

- 1 - B. TISSIER, Thèse 3ème cycle Grenoble (1968).
- 2 - J.P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters, 24, 313 (1970).
- 3 - T.J. HICKS, B. RAINFORD, J.S. KOUVEL, G.G. LOW and J.B. COMLY, Phys. Rev. Letters 22, 531 (1969).
- 4 - B. CORNUT, J.P. PERRIER, B. TISSIER, J. Phys. C1, 746 (1970).
- 5 - A. BLANDIN, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24, 397 (1970).
- 6 - E. BOUCAI, B. LECOANET, J. PILON, J.L. THOLENCE and R. TOURNIER, Phys. Rev. B3, 3834 (1971).
- 7 - J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970).
- 8 - G. CHOUTEAU, B. MANHES and R. TOURNIER, Proc. 11th Int. Conf. on Low Temperature Physics, 11, 1316 (1968).
- 9 - J.L. THOLENCE, B. TISSIER, R. TOURNIER, R. VERGNE, Sol. State Comm. 8, 201 (1970).
- 10 - L. BENNETT, L.J. SWARTZENDRUBER, R.E. WATSON, Phys. Rev. Letters 23, 1171 (1969).
- 11 - B. TISSIER, R. TOURNIER, Proceedings of the International Conference of Magnetism, ICM-73, Moscow, 4, 86 (1973).
- 12 - M. SAINT-PAUL, J. SOULETIE, D. THOULOZE and B. TISSIER, J. Low Temp. Physics 7, 129 (1972).
- 13 - V. JACCARINO and L.R. WALKER, Phys. Rev. Letters 15, 258 (1965).

- 14 - J.S. KOUVEL and J.B. COMLY, Phys. Rev. Letters 24, 598 (1970).
- 15 - HEDMAN, MATTUCK, J. Phys. Chem. Solids 23; 955 (1962).
- 16 - SHULE, KEHRER, Z. Metallk. 52, 168 (1961).
- 17 - RYAN, PUGH, SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. 116, 1106 (1959).
- 18 - ASCOLI, BELLONI, QUEIROLO, Phys. Letters 9, 4305 (1964).
- 19 - KÖSTER, SHULE, Z. Metallk. 48, 592 (1957).
- 20 - SHRODER, J. of Appl. Phys. 32, 880 (1961).
- 21 - B. MOZER, D.T. KEATING et S.C. MOSS, Phys. Rev. 175, 868 (1968).
- 22 - R.A. RAAPP, F. MAAK, Acta Met. 10, 63 (1962).
- 23 - R.A. ORIANI, W.K. MURPHY, Acta Met. 8, 23 (1960).
- 24 - DOUGLAS, L. MARTIN, Phys. Rev. B 6, 1169 (1972).
- 25 - C.G. ROBBINS, H. CLAUS and P.A. BECK, J. Appl. Phys. 40, 2269 (1969).
- 26 - O. BETHOUX, M. FERRARI, B. CORNUT, Rev. Appl. Phys. 5, 865 (1970).
- 27 - H. GARTNER, D.R. ZRUDSKY, S. LEV GOLD, Sol. State Comm. 8, 913 (1970).
- 28 - S. MISHRA, P.A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a), 22, 133 (1974).
- 29 - B. CORNUT, Thèse Doctorat d'Etat (1975).
- 30 - H.E. EKSTRÖM and H.P. MYERS, Phys. Kondens. Materie 14, 265 (1972).
- 31 - H.E. EKSTRÖM and H.P. MYERS, Phys. Kondens. Materie 16, 235 (1973).

NEAREST-NEIGHBOR MODEL OF MAGNETISM  
FOR COPPER-NICKEL ALLOYS AND CLUSTERING OF MAGNETIC MOMENTS

J. P. Perrier, B. Tissier, and R. Tournier

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

(Received 24 November 1969)

We show that the appearance of a localized moment on Ni atoms in the critical range of concentration is accurately described by a simple environment-dependent model of the Jaccarino-Walker type, and that this model implies a "clustering" of magnetic moments, even on the basis of a random distribution of atoms. The fit with experimental data is promising in view of the approximations made.

Copper-nickel alloys have been extensively studied, particularly in the "critical range" of concentrations between 30 and 60 at.% Ni. High-temperature susceptibility measurements<sup>1</sup> show a strong increase of the susceptibility with concentration, which leads to the supposition of the existence of superparamagnetism. In saturation-moment measurements,<sup>2,3</sup> the plot of the magnetization versus the concentration  $x$  of the Ni atoms, linear for  $x > 0.6$ , exhibits a curvature for  $x < 0.6$ . This peculiarity has not yet been explained in a satisfactory manner, in spite of several attempts.<sup>4,5</sup> Moreover, the experimental values of  $\sigma_s$  deduced in different ways for the same sample do not agree with one another.<sup>3</sup> Low-temperature specific-heat measurements<sup>3,6</sup> show two anomalies from the usual  $c = \gamma T + \beta T^3$  law. The behavior of the specific heat versus temperature is well fitted by the law  $c = A + \gamma T + \beta T^3$ ,  $A$  and  $\gamma$  being concentration dependent. Moreover, neutron diffraction patterns have shown the existence of giant moments in Ni-Cu alloys, even in the ferromagnetic range.<sup>7</sup>

All these results have been qualitatively explained by the cluster hypothesis: The nickel atoms tend to cluster into Ni-rich regions in which they can be magnetically coupled; these regions behave like giant moments and give rise to superparamagnetism and anomalies in the specific

heat.<sup>8</sup> Although this interpretation has recently been contested, it can be said that no available facts invalidate the model.<sup>9</sup>

Consistent with the cluster hypothesis are the measurements of the effects of heat treatment, plastic deformation, and neutron irradiation on Cu-Ni alloys.<sup>1,3,9</sup>

The short-range order parameters defining the rate of clustering have been correlated with the values of the susceptibilities.<sup>10</sup> There is no doubt now that an alloy slowly cooled from high annealing temperature is not randomly distributed, as shown recently.<sup>11</sup> It could be expected that a perfectly random state never occurred, and that short-range order parameters<sup>12</sup> were necessary to describe the statistical properties of the alloy.<sup>5</sup> However, experiments by one of us<sup>9</sup> tend to show that no short-range order exists at room temperature if the samples are annealed long enough at a temperature higher than 400°C and are very rapidly quenched. It was shown with magnetic measurements that the metastable state obtained from annealing temperatures between 400 and 1000°C seemed to be the same. If there were any short-range order, such a thing could not occur since this phenomenon depends on temperature. Our purpose is, then, to explain the main physical properties of Cu-Ni alloys in the critical range on the basis of a pure-

ly random state.

For Ni-Cu alloys with high Ni concentrations, the linear variation of the saturation magnetization  $\sigma_s$  versus the Ni atomic concentration  $x$  has long been taken as a proof of validity of the rigid-band model.<sup>13</sup> However this model fails to explain other properties of the alloys, and an alternative one was recently proposed.<sup>14</sup>

In the critical range, it may be expected that short-range interactions prevail, and that a localized model of magnetism is suitable. Such a model has been predicted to be environment dependent<sup>15</sup> on the basis of interactions between neighboring virtual bound states: It can be said that the minimum polarity model of Ref. 14 is an extension of this model to higher concentrations. An attempt to describe the copper-cobalt alloys in this model was made some years ago,<sup>16</sup> and the appearance of a magnetic moment on dilute Fe atoms in Nb:Mo alloys has been analyzed in this model.<sup>17</sup> Then the model of environment-dependent moments was successfully applied to several alloys (a review is given in Ref. 5). Robbins, Claus, and Beck<sup>5</sup> have fitted the whole curve of  $\sigma_s$  vs  $x$  with a sophisticated model, including second-neighbor interactions. However, their fit is not very good in the critical range, and their alloy is assumed to be not randomly distributed.

The simplest model of an environment-dependent moment is to assume that one Ni atom has a moment  $\mu_{Ni}$  if surrounded by at least  $p$  Ni atoms as nearest neighbors, and no moment if not. The fixed value of  $\mu_{Ni}$  is taken as that of pure Ni ( $\mu_{Ni} = 0.606\mu_B$ ). Then the mean moment per atom is given by

$$\bar{\mu} = \mu_{Ni} x \sum_{n=p}^{12} C_{12}^n x^n (1-x)^{12-n},$$

where  $x$  is the Ni atomic concentration and  $C_{12}^n = 12!/n!(12-n)!$ . The experimental values of  $\bar{\mu}$  can be determined from saturation magnetization measurements. It should be noted that taking the extrapolation in zero field gives values of  $\bar{\mu}$  necessarily too low, since some localized moments which are paramagnetic or antiferromagnetically coupled are not counted. For this reason,  $\bar{\mu}$  has been arbitrarily taken from the extrapolated value at zero temperature of the magnetization in highest available fields (20 kOe). There is no difference for  $x > 0.5$ , but it increases the values by about 15% for lower  $x$ . It has been found with such a method that  $\bar{\mu}(0.472)$

$= 0.0436\mu_B$  and  $\bar{\mu}(0.422) = 0.0175\mu_B$ .<sup>18</sup> All available values are then plotted on Fig. 1, together with theoretical curves for  $p = 7, 8,$  and  $9$ . Clearly the curve  $p = 8$  agrees fairly well with the data.

Now it will be shown that even if the atoms are perfectly randomly distributed, the magnetic atoms are clustered. Hereafter, "a magnetic atom" is defined as "a Ni atom having at least 8 Ni atoms among its 12 nearest neighbors." The basic fact is that in a fcc structure, two sites which are first, second, third, and fourth neighbors have common nearest neighbors; therefore their probabilities of being magnetic are dependent, and four short-range order parameters of magnetic atoms can be computed from the eight-neighbor model of magnetism. First of all, all the configurations of 8, 9, 10, 11, and 12 Ni atoms on the first shell of neighbors of one site have been listed. Calling then  $A, B, C,$  and  $D$  the shells of the first, second, third, and fourth neighbors of a Ni atom having  $p$  Ni atoms in its  $A$  shell, the quantities  $A(p, q), B(p, q), C(p, q),$  and  $D(p, q)$  have been computed.  $A(p, q)$  denotes the probability of finding on any site of the  $A$  shell a Ni atom surrounded by  $q$  Ni-atom nearest neighbors. Similar definitions can be given for  $B(p, q), C(p, q),$  and  $D(p, q)$ . The computation is made by the usual binomial law, assuming a concentration  $x$  of Ni atoms on the outer shells, and using the list of atomic configurations on the first one. Then the probability of finding a magnetic Ni atom on any site of the  $A$  shell of a mag-

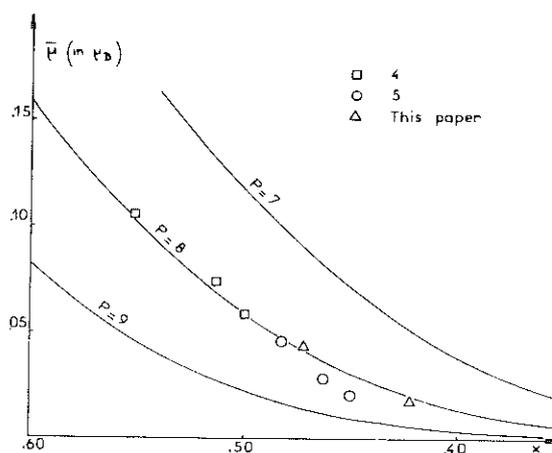


FIG. 1. Saturation moment values versus Ni atomic concentration. Comparison of theoretical curves with experimental data.

Table I. Numerical values of short-range probabilities and order parameters of magnetic atoms.  $P$  denotes the probability of magnetism of any atom in the alloy, and  $N$  the mean number of magnetic atoms around one magnetic atom.

$x$	$P_A$	$P_B$	$P_C$	$P_D$	$N$	$P$	$\alpha_A$	$\alpha_B$	$\alpha_C$	$\alpha_D$
0.40	0.176	0.068	0.041	0.031	3.89	0.0229	0.157	0.046	0.019	0.008
0.42	0.201	0.083	0.054	0.042	4.71	0.0319	0.175	0.053	0.023	0.010
0.44	0.228	0.101	0.069	0.055	5.66	0.0434	0.193	0.061	0.027	0.012
0.46	0.256	0.122	0.087	0.071	6.74	0.0579	0.210	0.068	0.031	0.014
0.48	0.285	0.145	0.108	0.091	7.97	0.0756	0.227	0.075	0.035	0.017
0.50	0.316	0.170	0.132	0.114	9.34	0.0969	0.243	0.081	0.039	0.019

netic Ni atom is given by

$$P_A = \left[ \sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p} \sum_{q=8}^{12} A(p, q) \right] \times \left[ \sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p} \right]^{-1}.$$

Similar definitions and calculations have been made for  $P_B$ ,  $P_C$ , and  $P_D$ . If the probability for a site to be occupied by a magnetic Ni atom is  $P = x \sum_{p=8}^{12} C_{12}^p x^p (1-x)^{12-p}$ , the short-range order parameters  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $\alpha_C$ , and  $\alpha_D$  of magnetic atoms are given by<sup>12</sup>

$$\alpha_A = \frac{P_A - P}{1 - P}, \quad \alpha_B = \frac{P_B - P}{1 - P},$$

$$\alpha_C = \frac{P_C - P}{1 - P}, \quad \alpha_D = \frac{P_D - P}{1 - P}.$$

Numerical values of these quantities are shown in Table I. The existence of short-range order parameters prove that the magnetic Ni atoms are clustered, even if the Ni atoms are not.

As the probability of a magnetic moment on any site of the A shell is  $P_A$ , it can be said that the mean number of magnetic atoms on this shell is  $12P_A$ . Similar arguments allow the calculation of the mean number of magnetic atoms in the four first shells of neighbors of one magnetic atom,

$$N = 12P_A + 6P_B + 24P_C + 12P_D.$$

This result is to be compared with the neutron diffraction experiments of Hicks et al.<sup>7</sup> (Fig. 2). They find from magnetic-scattering cross-section measurements that the magnetization in the ferromagnetic state is distributed into "clouds." Using the same approach as for dilute Fe in Pd, they find that the giant magnetic moment of such clouds is about  $8\mu_B$  for  $x=0.5$ . Such an effect is consistent with our model. An order of magni-

tude of the giant moment can be given by taking one magnetic atom and its 54 nearest neighbors as the mean cloud. Then, it contains  $1+N$  magnetic atoms. For  $x=0.5$  the giant moment of this moment of this model of a cloud is found to be  $6.26\mu_B$ . This rough approximation gives thus the right order of magnitude, and explains the phenomenon quite well.

Now, the 55 sites composed of one magnetic atom and its 54 nearest neighbors are taken as the mean cluster in the paramagnetic state. If all these clusters are assumed to contribute independently to specific heat and Curie constant, the cluster term of specific heat is found to be proportional to  $(1+N)^{-1}$ , and about six times higher than experimental data, whereas the Curie constant is found to be proportional to  $1+N$  and about three times lower than experimental data. This is consistent with the fact that  $1+N$  is too low a value for the mean number of magnetic atoms in a cluster, and that not all the

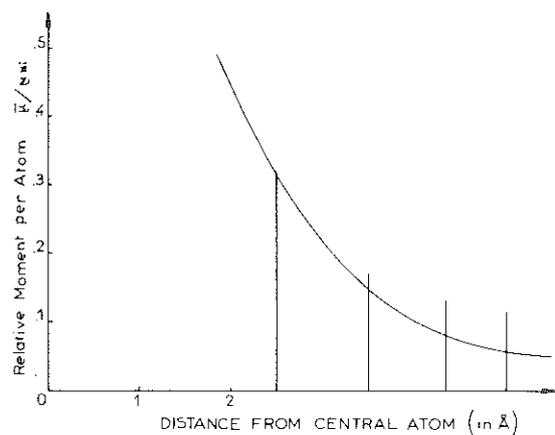


FIG. 2. Distribution of magnetic moment in a "cloud" of 50% Cu-Ni. Continuous curve: after Ref. 7; vertical lines: our approach (vertical lines correspond to the successive position of neighbors).

clusters are independent near the critical concentration.<sup>3</sup>

As a conclusion, it can be said that in any model of environment-dependent moments the magnetic atoms are clustered. With the simplest model and roughest approximation, the main phenomena occurring in the critical concentration range are qualitatively explained, and the quantitative agreement can be regarded as good considering the drastic approximations made. Perhaps "magnetic" clustering is the origin of the tendency to chemical clustering observed during annealing or neutron irradiation below the Curie temperature of pure Ni.

The chosen model of the moment's environmental dependence is good in the critical range. It is probably too simple to represent the behavior of the alloy at extreme concentrations because the strength of interaction of neighboring Ni atoms depends on the local susceptibility on each atom, which can be taken on average as constant only in a limited range of concentration. Nevertheless, available data are too dispersed to allow a more realistic model. Therefore this model can be considered as a good one to explain the main properties of Cu:Ni alloys in the critical range of concentration.

<sup>1</sup>F. M. Ryan, E. W. Pugh, and R. Smoluchowski,

Phys. Rev. 116, 1106 (1959); L. E. Hedman and R. D. Mattuck, J. Phys. Chem. Solids 23, 955 (1962); P. Lefevre, thesis, Grenoble, 1963 (unpublished).

<sup>2</sup>S. A. Ahern, M. J. C. Martin, and W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. (London) 248, 145 (1958).

<sup>3</sup>C. G. Robbins, H. Claus, and P. A. Beck, J. Appl. Phys. 40, 2269 (1969).

<sup>4</sup>R. Smoluchowski, Phys. Rev. 84, 511 (1951).

<sup>5</sup>C. G. Robbins, H. Claus, and P. A. Beck, Phys. Rev. Letters 22, 1307 (1969).

<sup>6</sup>K. Schroder, J. Appl. Phys. 32, 880 (1961); K. P. Gupta, C. H. Cheng, and P. A. Beck, Phys. Rev. 133, A203 (1964).

<sup>7</sup>T. J. Hicks, B. Rainford, J. S. Kouvel, G. G. Low, and J. B. Comly, Phys. Rev. Letters 22, 531 (1969).

<sup>8</sup>A. Hahn and E. P. Wohlfarth, Helv. Phys. Acta 41, 857 (1968).

<sup>9</sup>B. Tissier, thesis, Grenoble, 1968 (unpublished).

<sup>10</sup>R. D. Mattuck, J. Phys. Chem. Solids 23, 1637 (1962).

<sup>11</sup>B. Mozer, D. T. Keating, and S. C. Moss, Phys. Rev. 175, 868 (1968).

<sup>12</sup>J. M. Cowley, Phys. Rev. 77, 669 (1950).

<sup>13</sup>N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) 47, 571 (1935).

<sup>14</sup>S. Kirkpatrick, B. Velicky, N. D. Lang, and H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 40, 1283 (1969).

<sup>15</sup>A. Blandin and J. Friedel, J. Phys. Radium 20, 160 (1959).

<sup>16</sup>R. Tournier, thesis, Grenoble, 1965 (unpublished).

<sup>17</sup>V. Jaccarino and L. R. Walker, Phys. Rev. Letters 15, 258 (1965).

<sup>18</sup>These data have been derived from magnetization measurements by the extraction method, with an apparatus described elsewhere (Ref. 16).

## INTERACTIONS ENTRE IMPURETÉS

### LOCAL MODEL OF MAGNETISM FOR Cu-Ni ALLOYS

B. CORNUT, J. P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER

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

**Résumé.** — Pour des concentrations de Ni  $c < 0,6$ , la susceptibilité d'un atome de Ni dépend principalement du nombre de ses premiers voisins Ni : le nombre critique pour lequel la susceptibilité est infinie est 8 ou 9. Ce modèle permet d'expliquer la variation de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité non magnétique avec  $c$  ; il implique l'existence de moments géants, et rend compte de la variation avec  $c$  de la constante de Curie paramagnétique.

**Abstract.** — For Nickel concentration  $c < 0,6$ , the susceptibility of a Ni atom depends mainly on the number of Ni nearest neighbours, the critical number for infinite susceptibility being 8 or 9. This model accounts for the variation with  $c$  of the saturation magnetization and of the non-magnetic susceptibility. It also explains the occurrence of giant moments, and the variation of the paramagnetic Curie constant with  $c$ .

The magnetizations of eight samples of Cu-Ni alloys (1 % to 38 % Ni) were measured in fields up to 60 kOe at 4.2 °K and 1.2 °K. The curves are interpreted as the sum of three terms : the diamagnetism of Cu, with a negative slope  $\chi_D$ , the paramagnetism of non magnetic Ni atoms, with a positive slope  $\chi_{NM}$ , and the magnetic of local moments carried by magnetic Ni atoms. At 1.2 °K, the high field part of the magnetization curves is linear within the experimental accuracy ; its slope is taken as  $\chi_D + \chi_{NM}$ , and its extrapolation to zero field gives the order of magnitude of the saturation magnetization  $\sigma_s$  carried by magnetic atoms.

On figure 1a  $1/\chi_{NM}$  per Ni atoms is plotted versus

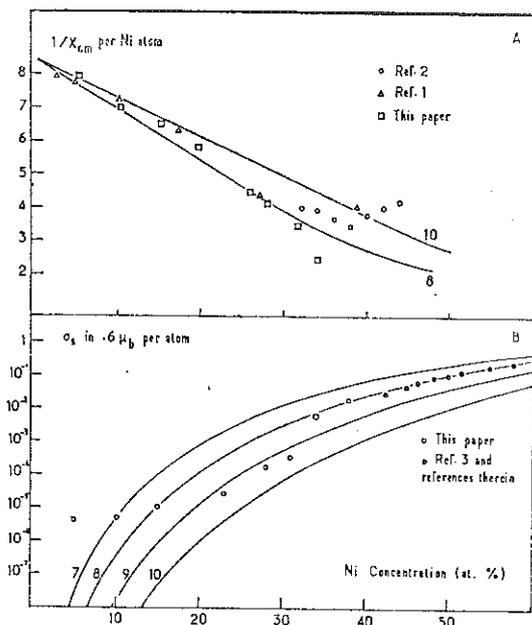


FIG. 1a. — Reciprocal susceptibilities of non-magnetic atoms compared with theoretical curves for  $m = 8$  and  $m = 10$ .  
b. — Mean moment per atom compared with theoretical curves for  $m = 7, 8, 9, 10$ .

Ni concentration, together with earlier data deduced from low field susceptibilities [1, 2]. It can be seen that  $1/\chi_{NM}$  decreases almost linearly with concentration, at least for low values of concentration. From the values of  $\sigma_s$ , the mean magnetic moment per atom is derived, and shown to be non vanishing (Fig. 1b) far enough in the paramagnetic range (for lower concentrations, the values are not meaningful because of the presence of some ( $\sim 10$ ) p. p. m. of Fe).

These phenomena can be explained in the following way : Let  $\rho$  be the local density of states on an isolated Ni atom in a copper matrix : the local susceptibility of this atom is expressed by

$$\chi_0 \simeq 2 \mu_B^2 \rho / (1 - U\rho),$$

where  $U$  is the usual effective Coulomb interaction. If one Ni atom is nearest neighbour of this atom, the overlapping of the virtual bound states increases  $\rho$  by  $\Delta\rho$  and  $U\rho$  by  $\Delta(U\rho)$ . Taking this phenomenon as additive, the local susceptibility of a Ni with  $n$  Ni nearest neighbours is given by

$$\chi_n = \chi_0 \left( 1 + n \frac{\Delta\rho}{\rho} \right) / \left( 1 - \frac{n \Delta(U\rho)}{1 - U\rho} \right).$$

This formula can be conveniently simplified by neglecting the term  $\Delta\rho/\rho$  of the first bracket, as the main effect on  $\chi_n$  is due to the denominator. Let  $m$  be the value for which this denominator vanishes. Then for  $n > m$ ,  $\chi_n$  is infinite (appearance of a local moment), and for  $n < m$  the local susceptibility takes the form :

$$\chi_n \simeq \chi_0 / (1 - n/m).$$

Taking for  $P(n)$  the probability for a site to be surrounded by  $\rho$  Ni neighbours, gives :

$$\chi_{NM} = \sum_{n < m} P(n) \chi_n.$$

On figure 1a, theoretical curves of  $1/\chi_{NM}$  per Ni atom are drawn for  $m = 8$  and  $10$ . Clearly, the fit is good with  $m = 9 \pm 1$ . Taking now for the appearance of a local moment a model in which the moment  $\mu_{Ni}$  is

either maximum or zero [3], the mean moment per site is given by :

$$\sigma_s = \mu_{\text{Ni}} \times \sum_{p \geq m} P(p).$$

On figure 1b, theoretical curves of  $\sigma_s$  are drawn for  $m = 7, 8, 9, 10$ ; it is found that  $m = 8$  or 9. In a previous paper [3], it was found  $m = 8$ . For lower concentrations,  $m = 9$  fits better. A qualitative explanation can be given by assuming that nearly magnetic atoms ( $n = m - 1$ ) can be polarized by magnetic ones, like Pd in Pd-Fe. A rough calculation shows that their contribution to  $\sigma_s$ , almost zero for 30 % Ni, becomes important for 50 % Ni. Then the « true » value of  $m$  could be 9, and the good fit with 8 between 40 and 60 % would be due to polarization of nearly magnetic atoms.

Thus, we find that  $m = 9 \pm 1$  from two indepen-

dent measurements, which is a test of validity of the model. It has been shown previously that this model could explain the occurrence of giant moments, by the fact that the neighbourhoods of two neighbouring atoms are not independent, which leads to a correlation of their probabilities of magnetism. Then the local « true » moments are clustered in clouds, where they are strongly magnetically coupled. Moreover, the nearly magnetic atoms in the cloud are polarized by magnetic atoms, and are also involved in the giant moment. This leads to a concentration dependent size of the giant moments, in agreement with the recent measurements of Mishra et al. [4]. With our measurements of  $\sigma_s$  and the computed values of the giant moment, the qualitative variation of the Curie constant versus  $c$  has been computed. The agreement is good with the measurements of Kouvel and Comly [2].

#### References

- [1] PUGH (E. W.), RYAN (F. M.), *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1038.  
 [2] KOUVEL (J. S.), COMLY (J. B.), *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **24**, 598.  
 [3] PERRIER (J. P.), TISSIER (B.), TOURNIER (R.), *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **24**, 313.  
 [4] MISHRA (S.), CLAUS (H.), BECK (P. A.), *Phys. Lett.*, 1970, **31A**, 493.

MOMENTS MAGNETIQUES CREES PAR DES ATOMES DE FER  
DISSOUS DANS LES ALLIAGES Cu-Ni \*

J.L. Tholence, B. Tissier,† R. Tournier et R. Vergne

C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble, France

(Recu le 15 décembre 1969 par E.F. Bertaut)

Le moment magnétique associé à un atome de fer isolé dans une matrice de Cu-Ni est d'environ  $6\mu_B$  dans le domaine de concentration équiatomique. L'hypothèse d'un moment magnétique maximal sur les atomes de nickel premiers voisins d'un atome de fer explique bien ce résultat. Ceci est un exemple de plus du rôle important des interactions dans l'apparition de moments magnétiques localisés.

L'APPARITION du moment magnétique sur un atome de nickel dans un alliage Cu-Ni désordonné est essentiellement déterminée par le nombre de ses premiers voisins de même nature. Dans la région de concentration où le ferromagnétisme apparaît, un atome de nickel porte un moment magnétique localisé quand ce nombre est égal à  $\theta$ . Ce modèle permet d'expliquer la variation non linéaire de l'aimantation à saturation de l'alliage en fonction de la concentration en nickel, au voisinage de la concentration critique. Il montre, en outre, qu'il existe, dans l'alliage désordonné des moments géants constitués par des amas de moments magnétiques.<sup>1</sup>

Divers travaux<sup>1-5</sup> mettent en évidence le rôle important que jouent les interactions à courte distance dans l'apparition de moments magnétiques. L'étude des alliages Cu-Co et Au-Co<sup>5</sup> a montré qu'un atome de cobalt porte

\*Travail effectué en partie dans le cadre d'un contrat D.R.N.F. et dans les laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique.

† Ce travail constitue une partie de la thèse de 3e cycle de B. Tissier, C.N.R.S., Université de Grenoble (juin 1968).

un moment magnétique quand il appartient à des amas d'au moins 3 atomes de Cobalt.

Dans les alliages Pd-Ni, un atome de fer peut faire apparaître un moment localisé sur les impuretés de nickel situées à l'intérieur d'une sphère d'un rayon de 9 Å environ, entourant l'atome de fer considéré.<sup>6</sup> Il est donc intéressant d'étudier si le même phénomène se produit dans les alliages Cu-Ni-Fe.

Ce travail est consacré à l'étude de l'aimantation à saturation et de la température de Curie des alliages Cu-Ni-Fe, ayant une concentration atomique en fer de 1%.

Les alliages ont été préparés par deux méthodes différentes, à partir de métaux dont les taux d'impuretés n'excédaient pas  $10^{-5}$ . La première série (série A; concentration atomique en nickel: 72, 50, 40 et 32%; dimensions du lingot:  $\phi = 7$  mm,  $l = 20$  mm) a été obtenue par fusion pendant 4 heures à 1500°C dans un creuset d'alumine en atmosphère d'hydrogène pur, suivie d'un refroidissement à la vitesse du four. La seconde série (série B: concentration atomique en nickel: 75, 65, 55 et 45%; dimensions du lingot:  $\phi = 24$  mm,  $l = 200$  mm) a été préparée

par coulée sous vide dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau. Dans ce dernier cas, les échantillons ont été taillés dans une région du lingot où la concentration macroscopique était constante à mieux que 0,5 pour cent. Nous avons déterminé cette région en effectuant des prélèvements en divers points du lingot judicieusement choisis, et en dosant leur concentration par la mesure de leur aimantation à saturation.

Les échantillons A et B ont subi un recuit de 24 h à 950°C, afin d'éviter la ségrégation du nickel, et une trempe énergique par un fort courant d'hydrogène pour conserver l'état obtenu, qui doit être très proche de la solution solide.<sup>7</sup>

Les températures de Curie ont été déterminées au moyen d'un pont de Harstshorn, à partir des courbes de variation thermique de la perméabilité en champ faible (Fig. 1). Dans cette méthode, la température, considérée généralement comme température de Curie, est celle pour laquelle la tangente au point d'inflexion de la courbe coupe l'axe des températures: pour un alliage Cu<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,69</sub> particulièrement homogène à transition très brutale (<4°K), le température ainsi obtenue correspond à la valeur donnée par Ahern *et al.*<sup>8</sup> Cependant pour les alliages moins homogènes, à transition plus étalée, il est préférable d'encadrer la température de Curie par deux valeurs extrêmes:  $\theta_1$ , obtenue par extrapolation à perméabilité nulle, et  $\theta_2$ , point d'inflexion. La différence  $2\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$  et les courbes de la figure 1 nous renseignent sur l'homogénéité des alliages. Les alliages de type B sont beaucoup plus homogènes que les alliages de type A.

L'aimantation a été mesurée entre 1 et 77°K dans des champs allant jusqu'à 24 koe. La figure 2 donne les résultats aux plus basses températures. L'aimantation à saturation est extrapolée à 0°K à partir des valeurs du moment dans 24 koe. Les alliages du type A et B donnent des résultats cohérents entre eux, malgré leur différence d'homogénéité de concentration due à des modes de préparation différents. Ce fait prouve que les variations de j'aimantation à saturation des alliages Cu-Ni-Fe, par rapport à celles des Cu-Ni de même concentration en nickel, est bien

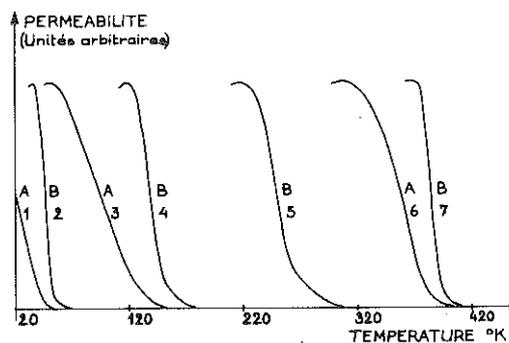


FIG. 1. Variation de la perméabilité des alliages Cu-Ni-Fe en fonction de la température de Curie. Les points expérimentaux sont espacés de 0,2K. Les maxima des courbes sont ramenés à la même hauteur, en unités arbitraires, afin de faciliter la comparaison des largeurs de transitions. Les températures de Curie,  $\theta \pm \Delta\theta$ , en degrés Kelvin, sont respectivement:  $29 \pm 9$  pour Cu<sub>0,59</sub>Ni<sub>0,40</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 1, série A);  $47 \pm 3$  pour Cu<sub>0,54</sub>Ni<sub>0,45</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 2, série B);  $111 \pm 15$  pour Cu<sub>0,49</sub>Ni<sub>0,50</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 3, série A);  $145 \pm 4$  pour Cu<sub>0,44</sub>Ni<sub>0,55</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 4, série B);  $258 \pm 11$  pour Cu<sub>0,34</sub>Ni<sub>0,65</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 5, série B);  $370 \pm 12$  pour Cu<sub>0,27</sub>Ni<sub>0,72</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 6, série A);  $388 \pm 4$  pour Cu<sub>0,24</sub>Ni<sub>0,75</sub>Fe<sub>0,01</sub> (courbe 7, série B).

due à l'addition de fer. La différence,  $\Delta\mu$ , entre les moments des alliages Cu-Ni-Fe et ceux des alliages Cu-Ni de concentration identique en nickel, déduits des mesures de Ahern *et al.*, est bien supérieure au moment propre du fer.

Low et Collins<sup>9</sup> attribuent, d'après leurs expériences de diffraction neutronique, un moment de  $2,8\mu_B$  au fer dissous dans une matrice de nickel, le moment du nickel étant égal à  $0,6\mu_B$ . Dans les alliages Cu-Ni-Fe, le moment magnétique associé à chaque atome de fer est d'environ  $6\mu_B$  près de la concentration équiatomique. Il y a en moyenne, six atomes de nickel parmi les douze sites premiers voisins entourant un atome de fer pour la concentration  $x = 0,5$ . Le moment de  $6\mu_B$  équivaut à la somme des moments magnétiques de six atomes de nickel et du moment propre du fer. Cette simple constatation amène à penser que le fer dissous dans une matrice de Cu-Ni rend magnétique par interaction tous les atomes de nickel qui,

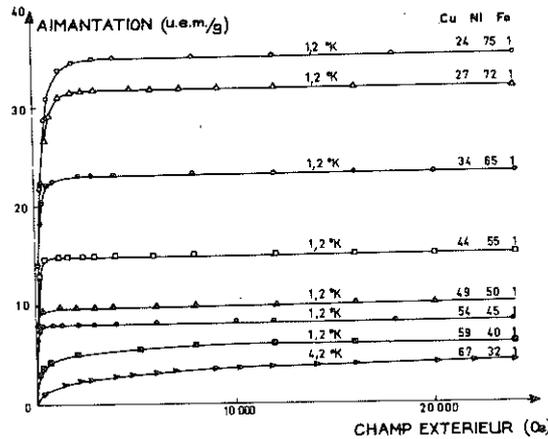


FIG. 2. Aimantation en fonction du champ extérieur. Les moments à saturation à 0°K, exprimés en magnéton de Bohr  $\mu_B$  par atome d'alliage sont respectivement: 0,0477 pour  $\text{Cu}_{0,67}\text{Ni}_{0,32}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,0655 pour  $\text{Cu}_{0,59}\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,0897 pour  $\text{Cu}_{0,54}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,1095 pour  $\text{Cu}_{0,49}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,1624 pour  $\text{Cu}_{0,44}\text{Ni}_{0,55}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,2545 pour  $\text{Cu}_{0,34}\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,3411 pour  $\text{Cu}_{0,27}\text{Ni}_{0,72}\text{Fe}_{0,01}$ ; 0,3752 pour  $\text{Cu}_{0,24}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,01}$ .

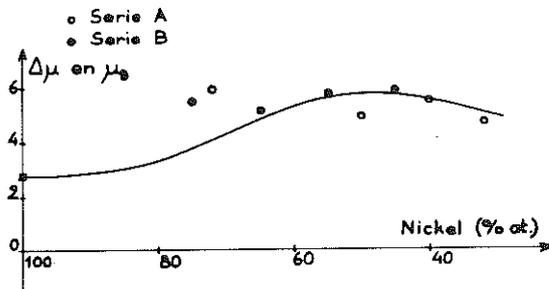


FIG. 3. Moment associé à un atome de fer dissous dans les alliages Cu-Ni en fonction de la concentration de nickel. Le courbe continue est la courbe calculée en supposant  $\mu_{\text{Fe}} = 2,8\mu_B$ .

l'entourent en position de premiers voisins.

Dans un alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  parfaitement désordonné, la probabilité qu'un atome de nickel soit magnétique, c'est à dire entouré par au moins 8 premiers voisins de même nature, a pour expression:

$$P_8(x) = \sum_{n=8}^{n=12} C_{12}^n x^n (1-x)^{12-n}$$

Il en résulte que le moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  par atome d'alliage s'écrit

$$\bar{\mu} = \mu_{\text{Ni}} \cdot x \cdot P_8(x).$$

Dans l'alliage Cu-Ni-Fe, le fer entraîne l'apparition d'un moment magnétique localisé sur les atomes de nickel premiers voisins qui n'étaient pas magnétiques auparavant. Le nombre de tels atomes est:

$$12x[1 - P_8(x)]$$

Le moment associé à chaque atome de fer s'écrit dès lors:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Fe}} + 12x[1 - P_8(x)]\mu_{\text{Ni}}.$$

La figure 3 permet de comparer l'expression

précédente (trait plein) aux résultats expérimentaux relatifs aux séries d'alliages A et B.

L'accord, satisfaisant pour  $x < 0.6$ , tend à légitimer l'hypothèse de l'existence d'un moment magnétique maximal sur les atomes de nickel premiers voisins d'un atome de fer. Une étude récente,<sup>10</sup> consacrée au spectre Mössbauer des alliages Cu-Ni-Fe dans la région  $x < 0.4$ , est également en accord avec cette interprétation.

Ces résultats prouvent, une fois de plus, le rôle important joué par les interactions entre impuretés dans l'apparition des moments magnétiques.

*Remerciements* – Nous tenons à remercier la section de Métallurgie de notre laboratoire en la personne de O. Béthoux, ainsi que F. Vanoni, du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour la préparation des échantillons.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. PERRIER J.P., TISSIER B., et TOURNIER R. (à paraître).
2. BLANDIN A., et FRIEDEL J., *J. Physique Rad.* 20, 160 (1959).
3. CAROLI B. et BLANDIN A., *J. Phys. Chem. Solids* 27, 503 (1966).
4. INDUE M. et MORIYA T., *Progr. Theor. Phys.* 38, 41 (1967).
5. TOURNIER R. Thèse C.N.R.S. Université de Grenoble (1965).
6. CHOUTEAU G., MANHES B. et TOURNIER R., *Proc. 11th Int. Conf. on Low Temperature Physics*, vol. 11, p. 1316 (St. Andrews 1968).
7. TISSIER B. et VERGNE R. (en préparation).
8. AHERN S.A., MARTIN M.J.C. et SUKSMITH W., *Proc. R. Soc.* 248, 145 (1958).
9. LOW G.G. et COLLINS M.F., *J. appl. Phys.* 34, 1195 (1963).
10. BENNETT L., SWARTZENDRUBER L.J. et WATSON R.E., *Phys. Rev. Lett.* 23, 20, 1171 (1969).

The magnetic moment associated with an isolated iron atom in a Cu-Ni matrix is about  $6\mu_B$  in the range of equiatomic concentration. This is well explained by the hypothesis of occurrence of maximum magnetic moment on those nickel atoms which are nearest neighbours of an iron atom. This phenomenon is a new example of the effect of interactions which give rise to localized magnetic moments.

PROCEEDINGS  
OF THE INTERNATIONAL  
CONFERENCE  
OF MAGNETISM  
ICM-73

Volume IV

22-28 August, 1973



PUBLISHING HOUSE «NAUKA»  
Moscow, 1974

INTERACTION EFFECTS BETWEEN Ni AND Fe ATOMS IN Cu-Ni-Fe ALLOYS

B. Tissier, R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Grenoble,  
FRANCE

In a Cu-Ni alloy, a Ni-atom is magnetic if it has at least eight other Ni-atoms as first neighbours <sup>(1)</sup>. This explains the non-linear dependance of the saturation magnetization of the alloy on the Ni-concentration, as it approaches the critical value. Also, this model implies a clustering of the magnetic moments, even with a random distribution of the atoms. In the paramagnetic region, it explains the variations of the non-magnetic susceptibility and of the Curie constant with the concentration <sup>(2)</sup>.

An atom of iron, isolated in a Cu-Ni matrix, has a magnetic moment of about  $6\mu_B$ , when the concentration Ni/Cu is nearly equiatomic. Experimental results, in this region of concentration, have been well explained by supposing that the iron is magnetic and each of the Ni-atoms surrounding it carries the maximum moment of  $0.6\mu_B$  <sup>(3)</sup>. This interpretation has been confirmed by Mössbauer experiments <sup>(4)</sup>.

In the work we report here, we shall show that this environment-dependent model, which has been successful in the region of equiatomic concentration, can well be extended to the region of very low concentration of Ni-atoms.

It is well known that the Fe-atom, isolated in copper, is non-magnetic, having a Kondo temperature of 29 K. And it has been shown that, instead of being isolated, if two Fe-atoms are close to each other, then they are magnetic and there is a reduction in the Kondo temperature <sup>(5)</sup>. We presume that the proximity of a Ni-atom will also have the same effect on the iron. And we shall see that the properties of Cu-Ni-Fe that we have studied are explained if we assume : (i) an Fe-atom having a nickel as first neighbour carries a magnetic moment,  $\mu_{Fe}$ , (ii) an Fe-atom is non-magnetic when it has no

Ni-atom as its nearest neighbour, (iii) a Ni-atom carries a magnetic moment,  $\mu_{Ni}$ , when it is a first neighbour of an iron and (iiii) a Ni-atom carries a magnetic moment,  $\mu_{Ni}$ , when it has at least eight other Ni-atoms as first neighbours (the probability of this event is  $P(8)$ ).

Six samples were thus obtained in a vacuum induction furnace and quenched in a water cooled-mold with different Ni-concentrations and 100 ppm. at. of iron. The concentration of nickel  $C_{Ni}$  was accurately determined by measuring the resistivity of the samples, as its variation with the Ni-concentration is well known <sup>(6)</sup> (Table I).

TABLE I

Ni at %	$\sigma_z^L$ $\mu_B/Fe$	$\chi_0$ $(10^{-8} \text{ uem})$	$C$ $(10^{-5} \text{ uem})$	$\mu_{eff}$ $(\mu_B)$	$\theta$ $(K)$	$S$
1	0,3641	- 7,04	0,203	3,2	8	1,18
2,63	0,7498	- 2,5-	0,162	2,86	3,41	1,02
5,62	1,676	6,63	0,262	3,62	2,43	1,38
11,1	2,67	22,6	0,352	4,21	2,00	1,66
16,2	3,845	33,2	0,566	5,33	1,18	2,22
22,1	4,345	64,8	0,751	6,14	0,88	2,61

The iron concentration,  $C_{Fe}$ , was determined by absorption spectroscopy analysis.

The magnetization of the samples was measured from 0.05 to 60 K with fields up to 60 kOe and the initial susceptibility  $\chi$  was measured up to 60 K. The nuclear magnetization of copper affects these measurements at temperatures below 1.3 K. From a sufficiently large

number of measurements, we determine  $C_n = 0.5 \times 10^{-6}$  uem/g. K, where  $C_n = \chi_n T$ . The contribution of this nuclear susceptibility has been subtracted from the total magnetization. To determine the effect of 100 ppm Fe-atoms in the alloys, it is supposed that their presence in such low concentration do not modify the overall properties of the Cu-Ni matrix and whatever effect they have is totally localized. Hence, we try to obtain the value of the susceptibility,  $\chi_0$ , which would give us the following Curie-Weiss law :

$$\chi - \chi_0 = \frac{C}{T + \theta} \quad , \quad \text{when } T \gg \theta \quad (\text{fig. 1})$$

The values of  $\chi_0$ , C,  $\theta$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  and S are given in the table I.

$\chi_0$  corresponds to the value of the susceptibility of Cu-Ni matrix, which we have measured independently in a number of samples of different concentrations at 1 K.  $\theta$  decreases as the concentration of nickel increases, which indicates that more and more Fe-atoms become magnetic.  $\mu_{\text{eff}}$  varies linearly with the Ni-concentration till  $C_{\text{Ni}} = 16\%$  (fig. 2). The magnetization is shown in figure 3 as function of magnetic field for different Ni-concentrations at  $T = 0.06$  K. The saturation magnetization  $\sigma_s$  of the Fe-impurities is obtained by linear extrapolation of the slope  $(\frac{dM}{dH})_{H=50 \text{ kOe}} \cdot \sigma_s$  for one Fe-atom is shown in figure 4 as a function of the Ni-concentration. On the same figure, are superposed the results previously obtained in high Ni concentrated Ni-Cu-Fe 0.01 alloys <sup>(3)</sup> and also the results of Bennett et al <sup>(4)</sup> and Mishra et al <sup>(7)</sup>.

On the basis of the starting assumption, we can write :

$$\sigma_s = C_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}} [1 - (1 - C_{\text{Ni}})^{12}] + C_{\text{Ni}} \mu_{\text{Ni}} [1 - (1 - C_{\text{Fe}})^{12}] [1 - P_1 B]$$

where the first term of the sum takes into account the contribution of those Fe-atoms which have one Ni-atom as first neighbour and the second term gives the contribution due to all those Ni-atoms which are magnetic because of their proximity to an Fe-atom. This relation allows us to determine  $\mu_{\text{Fe}}$  and  $\mu_{\text{Ni}}$  directly and we obtain :

$$\mu_{\text{Ni}} = 0.60 \pm 0.02 \mu_B \quad \text{and} \quad \mu_{\text{Fe}} = 2.8 \pm 0.3 \mu_B \quad (\text{continuous curve, fig. 4}).$$

With the same arguments as before, we can write :

$$\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{(S_{\text{Fe}} + 12 C_{\text{Ni}} S_{\text{Ni}}) (S_{\text{Fe}} + 12 C_{\text{Ni}} S_{\text{Ni}} + 1)}$$

and figure 2 shows  $\mu_{\text{eff}}$  versus the Ni-concentration for

$$\begin{array}{lcl} S_{\text{Fe}} = 1.4\mu_B & \text{and} & S_{\text{Fe}} = 1.27\mu_B \\ S_{\text{Ni}} = 0.3\mu_B & & S_{\text{Ni}} = 0.3\mu_B \end{array}$$

On figures 2 and 4, we see that the model accounts fairly well for the variations of  $\sigma_s$  and  $\mu_{\text{eff}}$  with the Ni-concentration ; besides, a good agreement between the values of the spins and of the saturation moments is obtained.

We thus conclude that the Kondo temperature of the Fe-atom having at least one Ni-atom as its first neighbour is largely reduced : the saturation magnetization may be obtained in field as low as 50 kOe. The Fe-Ni pair forms an entity which is magnetic or nearly magnetic.

The fact that the same model is successful for all the concentrations of nickel implies that the Fe-atom saturates the Ni-atoms which are its immediate neighbours, but it has hardly any effect on the distant Ni-atoms.

Thus, a simple model of the origin of magnetism has been successfully applied to the case of a complex ternary alloy.

#### L i t e r a t u r e

1. J.P. Perrier, B. Tissier, R. Tournier, Phys. Rev. Letters 24, 313, 1970.
2. B. Cornut, J.P. Perrier, B. Tissier, R. Tournier, Journal de physique C<sub>1</sub>, 746, 1970.
3. J.L. Tholence, B. Tissier, R. Tournier, R. Vergne, Sol. State Comm., 8, 201, 1970.
4. L. Bennett, L.J. Swartzendruber, R.E. Watson, Phys. Rev. Letters, 23, 1171, 1969.
5. J.L. Tholence, R. Tournier, Phys. Rev. Letters, 25, 867, 1970.
6. H. Gartner, D.R. Zrudsky, S. Levgold, Sol. State Comm. 8, 913, 1970.
7. S. Mishra, P.A. Beck, S. Foner, J. Phys. Chem. Solids, 32, 1979, 1970.

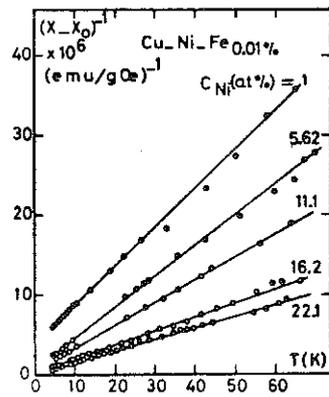


Fig. 1. Inverse of the Fe-susceptibility versus the temperature.

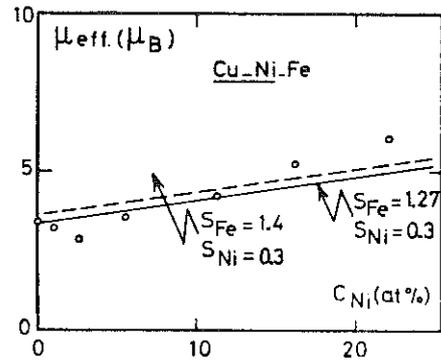


Fig. 2. Effective moment versus the Ni-concentration.

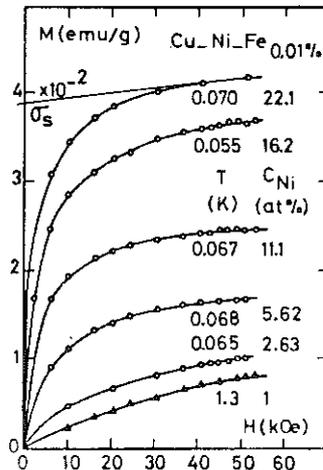


Fig. 3. Magnetization due to iron versus field at  $T = 0.06$  K.

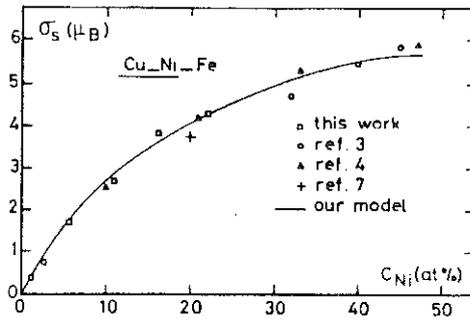


Fig. 4.  $\sigma_s$  for one Fe-atom versus the Ni-concentration.

## Study of Interaction Effects in Au-V Alloys Through Susceptibility and Specific Heat Measurements

M. Saint-Paul, J. Souletie, D. Thoulouze, and B. Tissier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures  
Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble-Gare, France

(Received October 1, 1971)

We measured the magnetization  $M$  of dilute Au-V alloys of concentration varying between 0.2 and 10 at. % at 4.2 K in fields up to 60 kOe.  $M$  is proportional to the field for all fields. The specific heat, measured between 0.4 and 3 K, shows a term linear in temperature  $\gamma T$ , with  $\gamma = 3.3$  and  $4.6 \text{ mJ} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  for the 5 and 10% V alloys, respectively.  $\chi$  and  $\gamma$  increase less rapidly than the vanadium concentration. In terms of different "magnetic" character between isolated impurities and nearest neighbors, the analysis of the specific heat results is consistent with a drastic reduction in the d spin susceptibility of V nearest neighbors by interaction effects, contrary to the case of Au-Co, Cu-Co, Cu-Ni, and Cu-Fe where interaction effects produce an enhancement of  $\chi$ . The fluctuation temperature of these two types of impurities is very different;  $T_f \approx 270 \text{ K}$  for isolated V atoms and  $T_f \approx 2500 \text{ K}$  for V nearest neighbors. The V atoms in group tend to have the same character as vanadium metal. The observed increase of the ratio  $\xi = (\chi \text{ d}\gamma/\text{d}c)/(\gamma \text{ d}\chi/\text{d}c)$  from 0.2 for isolated atoms to 0.8 for V in group is consistent with the decrease of Hund' coupling.

### 1. INTRODUCTION

The magnitude and temperature dependence of the susceptibility<sup>1, 3</sup> of the dilute Au-V alloys, as well as the logarithmic dependence of the resistivity<sup>2</sup> and the existence of an anomaly of the thermoelectric power<sup>4, 5</sup> have been explained in terms of a Kondo effect with  $T_K \approx 300 \text{ K}$ .<sup>2</sup> The existence of an additional contribution  $\gamma T$  proportional to  $c$  in the specific heat<sup>6, 7</sup> is in agreement with this model. A local spin-fluctuation (LSF) picture<sup>8</sup> gives an equally satisfying description of the same results, and both theories have been alternatively referred to for this system<sup>9, 10</sup> as for many others. However, the recent observation of a  $T^2$  term in the low-temperature susceptibility<sup>11</sup> as well as the similar dependence of the low-temperature resistivity<sup>2</sup> give additional support to the LSF model.

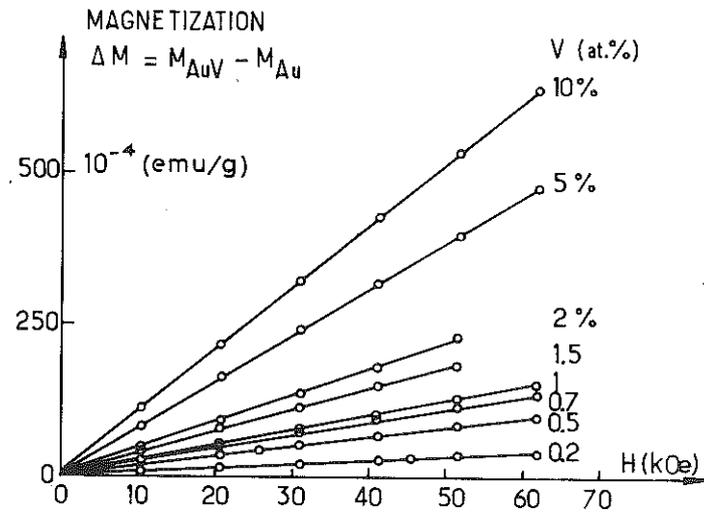


Fig. 1. Impurity contribution to the magnetization at 4.2 K vs. applied field for different concentrations (0.2-10 at.%) of vanadium in gold.

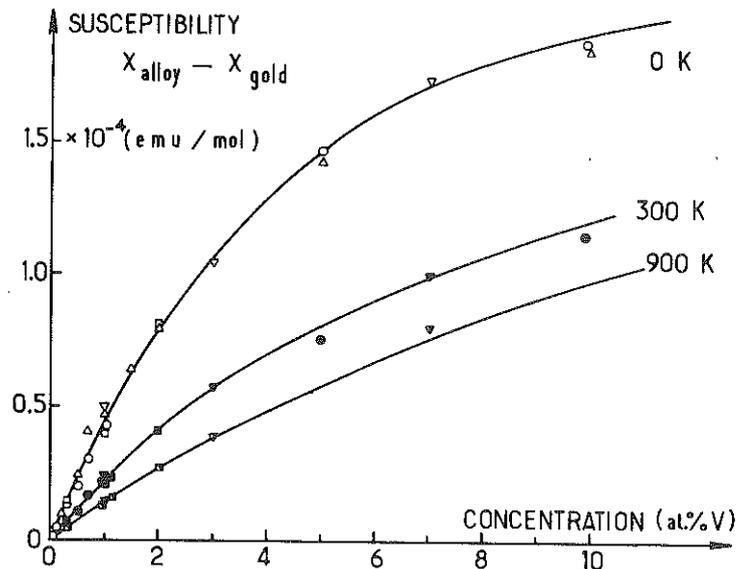


Fig. 2. Impurity contribution to the susceptibility vs. vanadium concentration  $c$  in at.% at low temperature (0 K), room temperature (300 K), and high temperature (900 K). The data are from L. Creveling *et al.*<sup>3</sup> (O), K. Kume *et al.*<sup>2</sup> (□), E. Vogt *et al.*<sup>1</sup> (▽), and our measurements (△).

For increasing concentrations the susceptibility data have shown the increasing importance of interactions between V atoms.<sup>3</sup> NMR measurements showed the impurities to be "more magnetic" when isolated than when in groups.<sup>12</sup> Using a fluctuation temperature of  $\approx 270$  K for isolated V atoms and a much larger value ( $\approx 2500$  K) for the V nearest neighbors, we are able to quantitatively explain the observed concentration and temperature dependence of the susceptibility *over a wide range of concentrations*. The low-temperature specific heat, for which some new measurements on 5-at. % and 10-at. % V alloys are presented, can be explained by the same model. Comparison of the enhancement of the specific heat and of the susceptibility suggests a decreasing influence of intra-atomic Hund's coupling when vanadium atoms are in the position of first neighbors.

Our specific heat measurements also suggest that the anomalous temperature dependence of the  $\gamma$  term in the specific heat, which has been reported<sup>7</sup> for the lower concentrations, could be due only to modifications of the Debye temperature.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

We report magnetic measurements on eight samples with nominal concentrations of 0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 5, and 10 at. % V and specific heat measurements on two samples (5 and 10 at. % V).

The samples were prepared by the metallurgy section of our laboratory from 99.999% Johnson-Matthey gold and 99.999% MRC vanadium. They were melted in alumina crucibles under high vacuum, maintained 4 h at 1400°C, and allowed to cool in the furnace.

The magnetization was measured by an extraction method between 1 and 4 K in fields up to 60 kOe, with an accuracy better than 1%.<sup>13</sup> The specific heat was measured with a classical adiabatic method in a standard <sup>3</sup>He cryostat.<sup>14</sup>

## 3. EXPERIMENTAL RESULTS

### 3.1. Magnetization

The magnetization measurements at 4.2 K are shown in Fig. 1. The magnetization is proportional to the field up to 60 kOe, apart from some very weak initial curvature in low fields, which can be attributed to some few ppm of magnetic impurities.

### 3.2. Susceptibility

The additional susceptibility  $\Delta\chi = \chi_{\text{alloy}} - \chi_{\text{gold}}$  is reported in Fig. 2 together with other data from the literature at very low temperature (0 K),<sup>2,3</sup> room temperature (300 K),<sup>1-3</sup> and high temperature (900 K).<sup>1,2</sup>

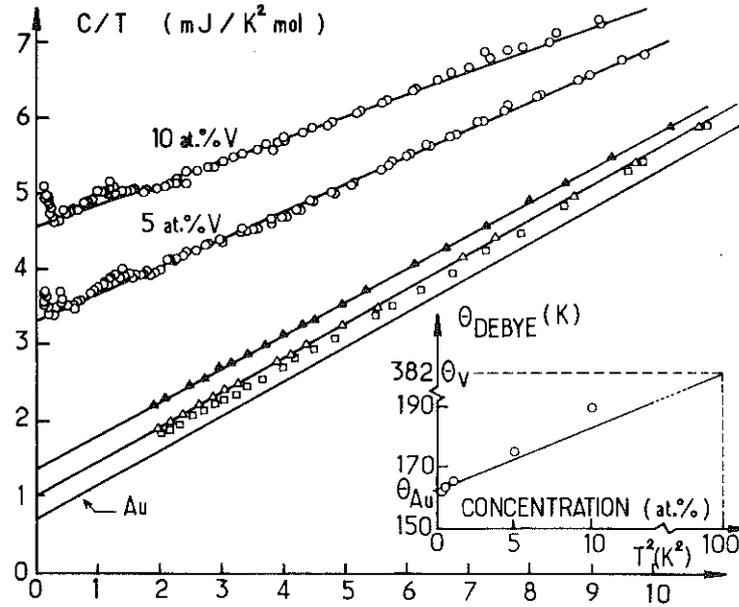


Fig. 3.  $C/T$  vs.  $T^2$  for Au-V alloys. The data for 0.33 at. % ( $\square$ ), 0.5 at. % ( $\triangle$ ), and 1 at. % ( $\blacktriangle$ ) are from Star *et al.*<sup>7</sup> The results for 5 and 10 at. % are from our measurements.

### 3.3. Specific Heat

Our specific heat measurements for the two alloys of higher concentration (5 and 10 at. %) are shown in Fig. 3. The values of the coefficient  $\gamma$  of the term linear in temperature are shown in Fig. 4 together with those obtained from Refs. (6) and (7) for lower concentrations. The value of  $\gamma$  for pure gold is taken as  $0.69 \text{ mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mole}$ .<sup>15</sup>

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Low-Temperature Properties

#### 4.1.1. Results from LSF Theory

From the LSF theory one obtains for the additional susceptibility<sup>9</sup>

$$\Delta\chi_d/c = 2\mu_B^2 n_\chi(E_F) = 2\mu_B^2 (2l + 1) / \pi k_B T_F^2$$

where  $n_\chi(E_F)$  is the enhanced density of states deduced from the susceptibility.

In the notations of Ref. 9

$$(k_B T_{f2})^{-1} \approx \pi \rho_d [1 - (U + 4J)\rho_d]^{-1}$$

near the condition for magnetism, where  $\rho_d$  is the density of states for one direction of spin at  $E_F$ ,  $U$  is the Coulomb repulsion, and  $J$  is the intra-atomic Hund's coupling. If  $n_\gamma(E_F)$  is the enhanced density of states deduced from the specific heat, the same theory gives for the specific heat<sup>9</sup>

$$\Delta\gamma/c = (2\pi^2 k_B^2/3)n_\gamma(E_F) = \pi k_B/T_{f2}$$

in the limit of strong Hund's coupling, while in the limit of zero Hund's coupling

$$\Delta\gamma/c = (2l + 1)(\pi k_B/T_{f2})$$

Thus the ratio  $\xi = (1/\gamma)(d\gamma/dc)/(1/\chi)(d\chi/dc) = n_\gamma(E_F)/n_\chi(E_F)$  is expected to vary from the value 0.3 for strong Hund's coupling to the value  $\frac{3}{2}$  in the limit of zero Hund's coupling.

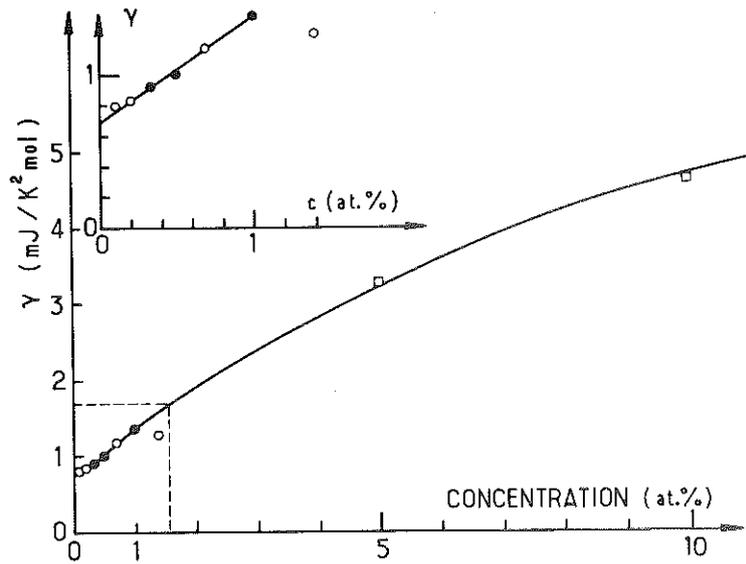


Fig. 4.  $\gamma$  vs. vanadium concentration  $c$ . The data are from F. D. DuChatenier *et al.*<sup>11</sup> (○), W. M. Star *et al.*<sup>7</sup> (●), and our measurements (□).

4.1.2. Discussion of Experimental Results

Figures 2 and 4 show a very similar behavior of  $\Delta\chi(c)$  and  $\gamma(c)$ , which increase less rapidly than the vanadium concentration.

*Low Concentrations.* For the low concentrations ( $c < 1$  at. %) both quantities are proportional to the concentration. The data of Fig. 2 give  $\Delta\chi/c \simeq 48 \times 10^{-4}$  emu/mole. Subtracting a temperature-independent contribution  $\Delta\chi_{orb}$  estimated to be of the order of  $5 \times 10^{-4}$  emu/mole from NMR measurements<sup>12</sup> yields a  $d$  spin susceptibility  $\Delta\chi_d/c \simeq 43 \times 10^{-4}$  emu/mole. From this value we obtain  $T_{f2} = 270$  K and  $n_d(E_F) \simeq 67 \text{ eV}^{-1}$ . From the data of Fig. 4  $\Delta\gamma/c \simeq 70 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$ . Hence,  $n_d(E_F) \simeq 15 \text{ eV}^{-1}$ , and  $\xi \simeq 0.22$ . This value compares with those observed in other dilute systems:

$$\begin{aligned} \xi &\simeq 0.8 && \text{for Al-Cr}^9 && \xi &\simeq 0.28 && \text{for Al-Mn}^9 \\ \xi &\simeq 0.34 && \text{for Cu-Ni}^{16} && \xi &\simeq 0.06 && \text{for Cu-Co}^{16} \\ \xi &\simeq 0.06 && \text{for Au-Co}^{16} \end{aligned}$$

*High Concentrations.* The number of isolated vanadium atoms is proportional to  $c(1-c)^{12}$  and the number of vanadium nearest neighbors is proportional to  $x = c - c(1-c)^{12}$ , assuming we deal with a perfectly disordered alloy. The susceptibility (and the specific heat) can be divided into two terms: one  $\Delta\chi_1$  (and  $\Delta\gamma_1$ ) due to the isolated atoms and the other  $\Delta\chi_2$  (and  $\Delta\gamma_2$ ) due to vanadium nearest neighbors:

$$\Delta\chi = \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2$$

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2$$

The contributions  $\Delta\chi_1$  and  $\Delta\gamma_1$  may be calculated taking the susceptibility (and the specific heat) per impurity determined from the lower concentrations:

$$\Delta\chi_1 = (d\chi/dc)c(1-c)^{12} \quad \Delta\gamma_1 = (d\gamma/dc)c(1-c)^{12}$$

with  $d\chi/dc = 48 \times 10^{-4}$  emu/mole and  $d\gamma/dc = 70 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$  from above.

The values  $\Delta\chi_2$  and  $\Delta\gamma_2$  obtained from the experimental data of Figs. 2 and 4 are plotted as a function of the concentration of V nearest neighbors ( $x$ ) in Fig. 5.  $\Delta\chi_2$  and  $\Delta\gamma_2$  are linear functions of  $x$  within the experimental error:

$$\Delta\chi_2/x \simeq 8 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$$

$$\Delta\gamma_2/x \simeq 28 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$$

The values  $\Delta\chi_2$  and  $\Delta\gamma_2$  refer to a mole of vanadium atoms in groups.

Subtracting an orbital contribution estimated to be  $\Delta\chi_{2orb} \simeq 3 \times 10^{-4}$  emu/mole from NMR measurements<sup>12</sup> we obtain for the  $d$  spin susceptibility

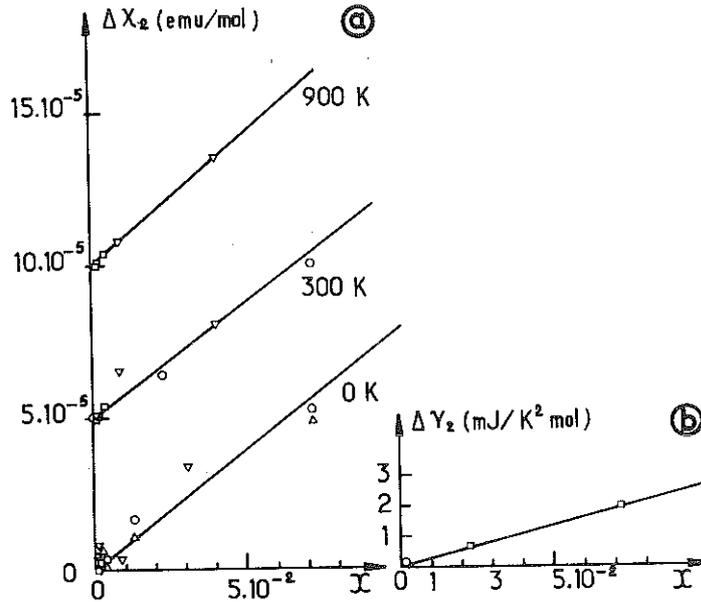


Fig. 5. (a) The susceptibility contribution  $\Delta\chi_2$  of vanadium nearest neighbors is plotted vs. their concentration  $x = c - c(1 - c)^{12}$ . The points at 300 and 900 K have been shifted over  $5 \times 10^{-5}$  and  $10 \times 10^{-5}$  emu/mole, respectively. (b) The contribution  $\Delta\gamma_2$  of vanadium nearest neighbors to the coefficient  $\gamma$  of the linear term of the specific heat is plotted vs.  $x$ .

$\Delta\chi_{2d}/x \approx 5 \times 10^{-4}$  emu/mole. Hence,  $T_{f2} \approx 2500$  K and  $n_\chi(E_F) \approx 8 \text{ eV}^{-1}$  for vanadium atoms belonging to groups. From the specific heat we obtain  $n_\gamma(E_F) \approx 6 \text{ eV}^{-1}$  and  $\xi \approx 0.8$ .

In Table I, we have listed the results of these last two sections together with the results of Ref. 12 for the orbital susceptibility.

The fact that V nearest neighbors are "less magnetic" (i.e., that they have a higher  $T_{f2}$ ) than the isolated atoms may be pictured in terms of a decrease of  $\rho_d$  through interactions between V nearest neighbors<sup>17</sup> making the enhancement  $[1 - (U + 4J)\rho_d]^{-1}$  smaller. The observed shift of  $\xi$  towards higher values (from 0.2 to 0.8) is consistent with a decreasing influence of Hund's coupling when  $T_f$  increases. Similarly,  $\chi_{orb}$  decreases while the ratio  $\chi_{orb}/\chi_d$  increases from negligibly small values to a value close to two.<sup>12</sup> (However, it must be borne in mind that the expressions for  $\Delta\chi$  and  $\Delta\gamma$  which have been used are those appropriate to isolated atoms and consequently may not be correct for nearest neighbors.)

TABLE I

Data Deduced from Susceptibility and Specific Heat for the Au-V System\*

	$\Delta\chi_{orb}$ , emu/mole	$\Delta\chi_d$ , emu/mole	$n_f(E_f)$ , eV <sup>-1</sup>	$T_f$ , K	$\Delta\gamma$ , mJ/K <sup>2</sup> ·mole	$n_f(E_f)$ , eV <sup>-1</sup>	$\xi$	$\Delta\chi_{orb}/\Delta\chi_d$
Isolated vanadium atoms	$\approx 5 \times 10^{-4}$	$43 \times 10^{-4}$	67	270	70	15	0.22	0.12
Vanadium nearest neighbors	$\approx 3 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	8	2500	28	6	0.8	0.6
Vanadium metal	$\approx 2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	1.55	$\approx 10^4$	9.8	2.06	1.3	2

\*The values of the orbital susceptibility  $\Delta\chi_{orb}$  obtained by NMR measurements<sup>1,2</sup> are given in the second column. The third column shows an estimate of  $\Delta\chi_d$  obtained from experimental results of the total susceptibility corrected for the orbital term  $\Delta\chi_{orb}$ . The values of the fluctuation temperature  $T_{f2}$  calculated from the susceptibility  $\Delta\chi_d$  are given in the fifth column. The fourth line shows a rough estimate of the values of those different parameters for vanadium metal deduced from experimental results.<sup>18,20</sup>

The continuous variation of the values from the isolated impurities to the pure vanadium metal<sup>18</sup> has to be noted in Table I. The vanadium atoms in groups tend to have the same character as vanadium metal, resulting from interaction between them.

*Field Dependence.* The magnetization at 4 K is well represented by a straight line up to 60 kOe (Fig. 1). This behavior contrasts with that of the Au-Co system, for example, where  $T_{f2}$  is found of the same magnitude for the isolated atoms. In the latter system the proximity effects enhance the magnetism:  $T_{f2}$  for the pairs is found of the order of 20 K and the groups of three atoms and more are magnetic ( $T_{f2} \ll 0.04$  K). This produces large curvatures<sup>16</sup> of the magnetization which are not observed in the Au-V system.

#### 4.2. Temperature Dependence of the Properties

##### 4.2.1. Low Concentrations

In the LSF theory<sup>8,9</sup> the temperature dependence of the susceptibility and of the specific heat is given by

$$\Delta\chi/c \approx [2(2l + 1)/\pi k_B T_{f2}] \mu_B^2 [1 - (\pi^2/3)(T/T_{f2})^2]$$

$$\Delta\gamma/c \approx (\pi k_B/T_{f2}) [1 - (4\pi^2/5)(T/T_{f2})^2]$$

The static susceptibility<sup>1-3</sup> can be accounted for by a Curie-Weiss law of the form  $\mu_{eff}^2/3k_B(T + T_K)$  between 1 and 300 K ( $T_K \approx 300$  K). The dependence of the Knight shift fits almost the same law.<sup>19</sup> A  $T^2$  deviation

of the susceptibility has been observed between 0 and 50 K.<sup>11</sup> The overall variation is in good agreement with the previous susceptibility measurements within experimental dispersion. It seems that this result agrees with the above formulation of the LSF theory.

The temperature dependence of the coefficient  $\gamma$  of the specific heat observed in Ref. 7 is not in agreement with LSF results. This disagreement may be explained by a variation of the Debye temperature on alloying vanadium in gold metal. We shall discuss this problem in Section 3.

#### 4.2.2. High Concentrations

As done at 0 K in Section 4.1, the susceptibility at  $T = 300$  and 900 K can be considered as the sum of a term  $\Delta\chi_1(T)$  due to the isolated atoms and another term  $\Delta\chi_2(T)$  due to vanadium nearest neighbors:

$$\Delta\chi(T) = \Delta\chi_1(T) + \Delta\chi_2(T)$$

The contribution  $\Delta\chi_1(T)$  is obtained from the experimental values<sup>2</sup> of  $d\chi(T)/dc$  at low concentrations ( $c < 1$  at. %):

$$\Delta\chi_1(T) = [d\chi(T)/dc]c(1 - c)^{1/2}$$

with  $(d\chi/dc)(300 \text{ K}) \simeq 23 \times 10^{-4}$  emu/mole and  $(d\chi/dc)(900 \text{ K}) \simeq 15 \times 10^{-4}$  emu/mole.

Subtracting  $\Delta\chi_1(T)$  from the experimental data in Fig. 2 yields  $\Delta\chi_2(T)$  plotted in Fig. 5 for  $T = 300$  and 900 K.  $\Delta\chi_2(T)$  is also approximately a linear function of  $x$  at 300 and 900 K. The slope  $\Delta\chi_2(T)/x$  has about the same value as at 0 K, which is in good agreement with our estimation of a high  $T_{f2}$  for the V nearest neighbors, since the term  $\Delta\chi_2(T)/x$  remains almost constant for temperatures much lower than 2500 K.

The total susceptibility obtained by adding  $\Delta\chi_2(T = 0 \text{ K})$  to the term  $\Delta\chi_1(T)$  yields the solid lines drawn in Fig. 2. The agreement between the solid lines and the experimental points shows that the temperature dependence of  $\Delta\chi$  is mainly due to the isolated vanadium impurities with  $T_f \simeq 270 \text{ K}$ .

#### 4.2.3. Variation of the Debye Temperature

In Ref. 7 the specific heat data plotted in a  $\Delta C/T$ -vs.- $T$  diagram, where  $\Delta C = C_{\text{alloy}} - C_{\text{gold}}$ , show a decrease of 60% between 0 and 6 K. This temperature dependence is not in agreement with the LSF theory which gives only a variation of 80% at  $T = T_f/\pi \simeq 100 \text{ K}$ :

$$\Delta C/T = (\pi k_B/T_{f2})[1 - (4\pi^2/5)(T/T_{f2})^2]$$

Furthermore,  $\Delta C/T$  is not proportional to  $c$  and the deviation reported is linear and not quadratic in  $T$ . We have plotted these values in a  $\Delta C/T$ -vs.- $T^2$  diagram. The linearity is good below about 4 K; the deviations observed

above 4 K are within the experimental errors of Refs. 7 and 15. Taking the bulk specific heat of the alloy as given in Fig. 3, where we also represented the overall magnitude deduced from Refs. 6 and 7 for the less concentrated alloys, we can estimate the Debye temperature  $\theta_D$  of the alloys including our own measurements up to 10 at. %. The experimental  $\theta_D$  seems to vary linearly with  $c$ , as may be seen in the insert of Fig. 3, and an extrapolation would yield at 100% a value close to the value for pure V.<sup>20</sup> The isotropic formula<sup>21</sup>  $\theta_D(c) \simeq -\frac{1}{2}\theta_{Au}(dm/m)c$  gives the correct magnitude for the linear variation of  $\theta_D$  vs. concentration. However, the coefficient is smaller than the observed slope  $d\theta_D/dc$  by a factor of five. The isotropic formula, in fact, may not account for the whole effect since we mix to the gold matrix where the cohesive energy is mainly due to  $s$  electrons,  $d$  states, which should also contribute to the elastic constants. Then, although the conclusions of Ref. 7 are not absolutely ruled out, the heuristic interpolation of the  $\theta_D$  between values for gold and vanadium suggests that a variation of  $\theta_D$  could allow for the observed effect. Experimentally, a similar behavior of  $\theta_D(c)$  has been reported for the Cu-Ni system.<sup>22</sup> Preliminary results on the Au-Ti system sustain this view. Unfortunately, we were not able to produce homogeneous enough samples to rely on results for the coefficient  $\gamma$ . But we observe a similar concentration dependence of the Debye temperature and even obtain for Au-Ti 6 at. % a specific heat value which is smaller at 4 K than that of the pure gold matrix. In Pd-Ni,<sup>23</sup> effects connected with the variation of  $\gamma(T)$  have been reported. The variation of the  $T^3$  term in the specific heat due to the mass defect of impurity is of the same order as in the Au-V system. The magnitude of the observed variation of the  $T^3$  term below 2° is much too large to be explained by phonon theory. The fluctuation temperature of Pd-Ni is lower than for Au-V by a factor of 10. In this case the thermal variation of the electronic term is, in fact, expected and observed to dominate the mass effect.

## 5. CONCLUSION

The properties of the Au-V system, specific heat, and static and dynamic susceptibilities seem to be coherent in the LSF theory. The interaction effects result in a diminution of the magnetic character of vanadium nearest neighbors which may be understood through a broadening of the virtual bound state due to interactions. The concentration dependence of  $\Delta\chi$  and  $\Delta\gamma$  over a wide range of temperatures can be accounted for in this scheme. We think that the anomalous thermal variations of the specific heat can be reasonably understood in terms of a variation of  $\theta_D$ .

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Mr. B. Picot for his help in this work. They thank Dr. R. Tournier for interesting comments and discussions.

### REFERENCES

1. E. Vogt and D. Gerstenberg, *Ann. Physik* **4**, 145 (1959).
2. K. Kume, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 1226 (1967).
3. L. Creveling, Jr., and H. L. Luo, *Phys. Rev.* **176**, 614 (1968).
4. K. Kume and T. Zempo, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 1115 (1967).
5. M. D. Daybell, D. L. Kohlstedt, and W. A. Steyert, *Solid State Commun.* **5**, 871 (1967).
6. F. J. DuChatenier, J. DeNobel, and B. M. Boerstael, *Physica* **32**, 561 (1966).
7. W. M. Star, B. M. Boerstael, and C. Van Baarle, *J. Appl. Phys.* **41**, 1152 (1970).
8. N. Rivier and M. J. Zuckermann, *Phys. Rev. Letters* **21**, 904 (1968).
9. B. Caroli, P. Lederer, and D. Saint-James, *Phys. Rev. Letters* **23**, 700 (1969).
10. J. Souletie and R. Tournier, *J. Phys.* **32**, Suppl. C1, 172 (1971).
11. J. E. Van Dam and P. C. M. Gubbens, *Phys. Letters* **34A**, 185 (1971).
12. A. Narath and A. C. Gossard, *Phys. Rev.* **183**, 391 (1969).
13. J. L. Tholence and B. Tissier, to be published.
14. K. H. Gobrecht, J. J. Veyssie, and L. Weil, *Ann. Acad. Sci. Fennicae* **210**, 63 (1966).
15. D. L. Martin, *Phys. Rev.* **170**, 650 (1968).
16. E. Boucai, B. Lecoanet, J. Pilon, J. L. Tholence, and R. Tournier, *Phys. Rev.* **B3**, 3834 (1971).
17. B. Caroli, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1427 (1967); D. J. Kim, *J. Phys.* **32**, Suppl. C1, 755 (1971).
18. R. Huguenin and D. Baldock, *Phys. Rev. Letters* **16**, 795 (1966).
19. K. Kume, M. Mizuno, and S. Kazama, to be published.
20. R. Radebaugh and P. H. Keesom, *Phys. Rev.* **149**, 209 (1966).
21. A. A. Maradudin, E. Montroll, and G. H. Weiss, *Solid State Physics*, Supplement 3, F. Seitz and D. Turnbull, eds. (Academic Press, New York, 1963), Chap. V.
22. Y. Tanji, *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 133 (1971).
23. G. Chouteau, R. Fourniaux, R. Tournier, and P. Lederer, *Phys. Rev. Letters* **21**, 1082 (1968).



DEUXIEME PARTIE

---

LE SYSTEME Pt Co

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

---

La propriété la plus généralement connue du système Pt Co est la présence dans cet alliage, même parfaitement désordonné, de moments magnétiques géants. De nombreuses études ont donc été effectuées sur ce système, à l'aide de techniques variées, pour cerner les différents aspects de son comportement magnétique.

Ainsi, pour des concentrations de cobalt supérieures à 2%, les mesures d'aimantation<sup>(1)</sup> amènent à attribuer un moment magnétique de  $3,6 \mu_B$  par atome de cobalt, alors qu'il n'est que de  $1,7 \mu_B$  dans le cobalt massif. Le phénomène de moments géants est expliqué par la polarisation magnétique de la matrice de platine par les atomes de cobalt ; la persistance de températures de Curie positives jusqu'à des concentrations aussi basses que 0,5 % est attribuée à des effets d'ordre ferromagnétique à relativement longue distance.

Par contre, aucune polarisation ferromagnétique à longue distance du platine n'a été trouvée par des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) dans l'état paramagnétique pour des concentrations inférieures à 0,1% de cobalt<sup>(2)</sup>. (Pas de déplacement de Knight par rapport au Pt pur.) Au contraire, une polarisation induite variant en signe et grandeur avec la distance à l'atome de cobalt suggère une interaction oscillante du genre RKKY<sup>(2)</sup>. Le fait que la largeur de raie du platine croisse avec la concentration de cobalt et soit une fonction de H et de T, comme dans le Cu Mn, confirme cette hypothèse<sup>(2)</sup>. En dessous de 5 K, cette largeur de raie n'étant plus fonction de H/T, l'existence d'un état Kondo est suggéré<sup>(3)</sup>. Enfin, le comportement de la résistivité du Pt Co<sup>(4)</sup> est identique à celui du Pd Ni, ce qui s'explique par le modèle de fluctuations locales de spin (LSF).

GALLOP et CAMPBELL<sup>(5)</sup> ont mesuré à très basses températures par orientation nucléaire, le champ hyperfin agissant sur les noyaux de cobalt dans Pt Co : ce champ hyperfin varie proportionnellement au champ

appliqué jusqu'à 4 kOe dans un alliage contenant environ 1 ppm de Cobalt. Ils déduisent de leurs mesures une température de Kondo de 1,6 K. Pour 2% de Cobalt, le champ hyperfin à saturation de - 180 kOe obtenu dans 4 kOe est attribué à la destruction de l'état Kondo par les interactions entre impuretés.

Le système Pt Co semble donc passer d'un état non-magnétique aux faibles concentrations de Cobalt à un état magnétique avec présence de moments géants et d'un ordre ferromagnétique aux fortes concentrations, à travers une apparition progressive de moments localisés couplés par des interactions RKKY près d'une concentration critique. C'est le problème du passage du non-magnétisme au magnétisme d'une impureté 3d diluée dans un métal de transition. La description de cette transition est bien connue dans le cas d'une telle impureté diluée dans un métal noble, l'exemple type étant Le Cu Fe <sup>(6)</sup>.

Le magnétisme des impuretés 3d dans les métaux nobles tend à disparaître à très basse concentration au-dessous d'une température critique (appelée température de Kondo ou de fluctuations de spin),  $T_K$ . Il reste cependant une fraction d'impuretés portant un moment magnétique, créé par interactions avec des impuretés voisines. Lorsque  $T_K$  est grand, il faut un grand nombre d'atomes d'impuretés en position de plus proches voisins (huit pour Cu Ni <sup>(7)</sup>) ; pour  $T_K$  petit, l'effet est dû à des paires d'atomes à l'intérieur d'une certaine distance critique ( $d = 11 \text{ \AA}$  pour Cu Fe). Ces impuretés magnétiques sont responsables d'un ordre magnétique résiduel caractérisé par une température d'ordre, pouvant être beaucoup plus petite que  $T_K$  ( $T_K/10^4$  dans Au Co <sup>(8)</sup>,  $T_K/10^3$  dans Cu Fe). Cette température d'ordre varie comme la concentration d'impuretés magnétiques (en  $c^2$  pour Cu Fe, en  $c^3$  pour Au Co). Ainsi, en dessous de  $T_K$ , un alliage dilué d'impuretés 3d dans un métal noble est un mélange d'impuretés magnétiques et non-magnétiques.

Dans ce travail, nous voulons voir si le magnétisme des impuretés 3d, induisant un moment géant, disparaît dans un métal de transition comme dans un métal noble et si les interactions entre impuretés arrivent à faire réapparaître leur moment magnétique ; plus précisément, nous voulons savoir si le moment, éventuellement réapparu, atteint la valeur

maximale : Le champ hyperfin à saturation obtenu par orientation nucléaire (5) semble donner une réponse affirmative, mais nous chercherons à la confirmer par des résultats de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique.

Nous sommes, en outre, intéressés par la manière dont apparaît ce moment sur les impuretés près de la concentration critique :

- lentement, toutes les impuretés portant le même moment, qui croît avec la concentration
- abruptement, les impuretés portant, suivant leur environnement, un moment maximum ou nul (modèle 1-0) et le moment de l'ensemble augmentant en même temps que le nombre d'impuretés magnétiques.

En dernier lieu, des mesures effectuées sur les mêmes échantillons, à la fois en orientation nucléaire (5,9) et en aimantation, doivent nous renseigner sur deux points : i) la proportionnalité entre les effets à une impureté déduite des deux expériences reste à démontrer ; ii) la comparaison entre les résultats d'orientation nucléaire, mesure locale, et ceux d'aimantation, mesure globale, peut nous conduire à comprendre l'origine des moments géants.

Pour répondre à ces différentes questions, nous disposons, outre les résultats de la littérature déjà cités, de mesures effectuées sur les mêmes échantillons à l'aide de trois techniques complémentaires : mesures de chaleur spécifique (10), mesures d'orientation nucléaire (9) et nos propres mesures d'aimantation (11, et ce travail 12).

Nous avons effectué les mesures d'aimantation entre 50 mK et 70 K sur deux appareils différents : l'un permet d'obtenir des champs de 0 à 60 kOe à l'aide d'une bobine supraconductrice (12) avec laquelle nous pouvons aussi mesurer la susceptibilité initiale à condition que l'aimantation reste encore proportionnelle au champ dans 2 kOe ; l'autre utilise une bobine en cuivre refroidie à l'azote (13) donnant des champs entre 0 et 3200 Oe. Dans les deux montages, les très basses températures sont obtenues par désaimantation adiabatique et les hautes températures par chauffage du porte-échantillon en cuivre ; l'aimantation est obtenue par une méthode d'extraction, dans laquelle l'échantillon cylindrique se

meut entre deux bobines de détection bobinées en série-opposition à l'intérieur du champ magnétique.

Les mesures de chaleur spécifique entre 0.3 et 4 K ont été faites dans un cryostat à He<sup>3</sup> par M. SAINT-PAUL ; une technique de pulse est utilisée, l'échantillon étant en contact partiel avec la source froide<sup>(14)</sup>. Entre 0.02 K et 0.3 K, elles ont été faites par P. COSTA-RIBEIRO sur un appareil à double étage de désaimantation<sup>(15)</sup>. L'ensemble de ces mesures représente une étude systématique de la chaleur spécifique dans une large gamme de température en dessous et en dessus de  $T_K$ . Les contributions à la chaleur spécifique sont principalement d'origine nucléaire et électronique, mise à part la contribution du réseau qu'on soustrait.

De la contribution électronique, on obtient l'anomalie associée à l'effet Kondo autour de 1.6 K : ceci doit permettre de clarifier des résultats antérieurs obtenus à plus haute température et attribués à des effets d'ordre magnétique<sup>(16,17)</sup>.

A partir de la contribution nucléaire, on étudie l'effet des interactions entre impuretés sur l'apparition de moments localisés en dessous de  $T_K$ .

A la demande de J. FLOUQUET, nous avons découpé dans nos échantillons cylindriques des petites pastilles de  $\approx 2$  mm d'épaisseur que nous lui avons fait parvenir. FLOUQUET et al. ont mesuré ces pastilles en orientation nucléaire<sup>(9)</sup>. Les imprécisions dues à des différences de concentration ou même de préparation des échantillons sont ainsi exclues : les résultats de la comparaison entre les mesures d'orientation nucléaire de GALLOP et al.<sup>(5)</sup> et nos mesures d'aimantation<sup>(11)</sup> doivent ainsi être confirmés aux basses concentrations et les divergences apparues aux fortes concentrations vérifiées et expliquées. De plus, les mesures sont effectuées dans des champs allant jusqu'à 72 kOe au lieu de 4 kOe seulement dans les premières expériences<sup>(5)</sup>.

Les trois techniques sont complémentaires : les mesures d'aimantation donnent des résultats en fonction de la concentration que, de simples analyses permettent de séparer en contributions d'impuretés magnétiques et non magnétiques. L'étude de la susceptibilité complète les

résultats en fournissant, en particulier, les valeurs de  $T_K$  et  $T_{\text{ordre}}$  de façon directe.

La chaleur spécifique nucléaire se révèle un outil très utile pour compter les impuretés magnétiques ; son avantage est de mesurer un paramètre directement proportionnel à la concentration des impuretés magnétiques. Contrairement à l'aimantation, elle n'est sensible qu'aux impuretés magnétiques, mais que celles-ci soient couplées ferro- ou antiferro-magnétiquement. Enfin, l'orientation nucléaire est idéale pour mesurer les effets à une impureté ; en effet, cette technique consiste en une mesure de simple comptage sur des rayonnements d'assez forte énergie et permet de travailler sur un très petit nombre d'atomes ; Les mesures peuvent être faites sur des alliages contenant 1 ppm de cobalt et on obtient alors directement l'effet des impuretés isolées.

Pour terminer, le système Pt Co est peut-être l'unique alliage permettant d'effectuer des expériences aussi variées et complémentaires.

Tout d'abord, contrairement au fer dans le cuivre, le cobalt est parfaitement soluble dans le platine, en tous cas, aux concentrations utilisées, si bien qu'un modèle partant d'une hypothèse de désordre parfait de la solution solide est tout à fait raisonnable. La valeur de  $T_K = 1,6$  K est aussi un atout ; elle permet de bien étudier la transition du magnétisme au non-magnétisme, car les températures expérimentales atteintes sont très petites par rapport à cette valeur, et les champs utilisés assez grands pour saturer les moments magnétiques. En chaleur spécifique, la basse valeur de  $T_K$  doit permettre une observation aisée de l'anomalie de l'impureté isolée, car la contribution du réseau sera petite. D'autre part, le moment nucléaire du cobalt étant grand, les anomalies nucléaires de Schottky seront grandes et aisément mesurées.

Enfin, la comparaison entre les résultats d'orientation nucléaire et d'aimantation n'a de valeur que si elle est faite dans le même domaine de températures par rapport à  $T_K$  ; Les expériences d'orientation nucléaire, effectuées à 20 mK, imposent que ce domaine soit celui des très basses températures : cette condition est bien remplie avec des mesures d'aimantation effectuées à 60 mK pour un  $T_K$  de 1,6 K.

Après avoir décrit la préparation des échantillons, nous rappelons les résultats obtenus dans notre première publication<sup>(11)</sup>. De nombreuses questions, soulevées par cette étude, ont reçu des réponses grâce aux mesures de chaleur spécifique et d'orientation nucléaire. Nous exposons donc ces résultats et, finalement, nous présentons de nouveaux résultats d'aimantation, montrant un aspect nouveau des Pt Co à savoir l'aspect : verre de spins.

## C H A P I T R E I

### PLATINE PUR ; ECHANTILLONS

Les échantillons de Pt Co ont été préparés au four à induction<sup>(18)</sup> ; après fusion sous vide, durant laquelle les métaux constitutifs en semi-lévitiation sont brassés énergiquement, l'alliage est coulé dans une lingotière refroidie à l'eau. Cette méthode permet une trempe rapide de l'alliage bien homogénéisé et le moins pollué possible. Les essais pour déterminer, d'une part la contamination des échantillons par des impuretés magnétiques, d'autre part leur homogénéité, ont été réalisés sur du platine pur et sur un alliage de Pt Co respectivement. Le platine est un bon matériau pour effectuer de tels essais, car on se place ainsi dans des conditions de fusion relativement difficiles, la température à atteindre étant de l'ordre de 2000 degrés. La mesure de l'aimantation à saturation permet de contrôler la contamination d'un échantillon, sans le détruire, à condition de connaître le moment des impuretés magnétiques qui y existent. On fait l'hypothèse que toutes les impuretés sont du fer, dont le moment dans le platine est de  $6,5 \mu_B$ <sup>(1)</sup>.

Les mesures d'aimantation du platine pur se sont donc révélées nécessaires - pour connaître l'aimantation et la susceptibilité du platine qui sera la matrice des Pt Co

- pour déterminer le meilleur matériau de départ (le choix étant à faire entre Johnson-Matthey et Leico)
- pour faire les essais du four à induction.

#### I - PLATINE PUR

Nous avons d'abord mesuré l'aimantation en fonction du champ à 1,3 K pour les deux espèces de platine dont nous disposions (fig. 1). La contribution du porte-échantillon est parfaitement négligeable. Pour le platine Johnson-Matthey, la saturation de l'aimantation des impuretés

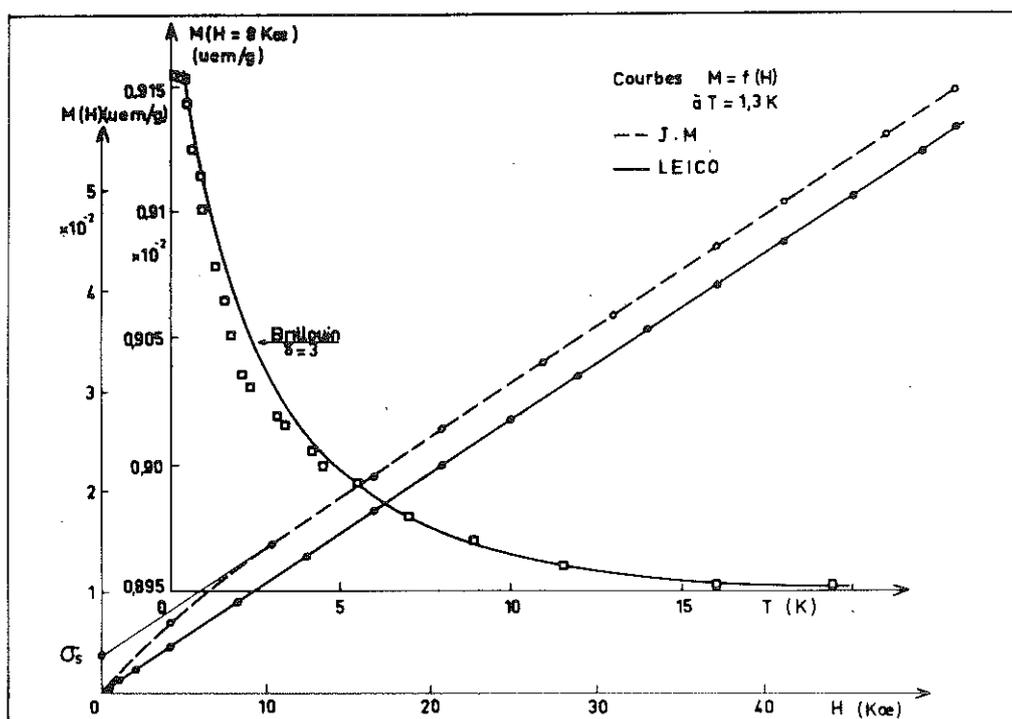


Figure 1 : Aimantation des impuretés magnétiques parasites du platine pur.

magnétiques est atteinte dans 10 kOe ; la valeur de  $\sigma_s = 0.31 \times 10^{-2}$  uem/g correspond à 4,8 ppm de fer. En ce qui concerne le platine Leico, aucune aimantation parasite, s'ajoutant au paramagnétisme du platine, n'est détectée dans ce diagramme. Nous avons donc étudié dans un champ constant (8 kOe), pour lequel les impuretés sont saturées à basse température, la variation de l'aimantation en fonction de la température (fig. 1) : l'aimantation ne varie pas entre 20 et 15 K, croît en dessous et se sature à  $T \lesssim 0.05$  K. Nous attribuons cette variation à des impuretés de fer (la courbe peut être correctement ajustée avec une fonction de Brillouin où l'on fait  $S = 3$ ) ; la variation de l'aimantation du porte-échantillon dans cette gamme de température et dans ce champ représente moins de 10% de celle due aux impuretés. L'aimantation à saturation des impuretés est de  $2 \cdot 10^{-4}$  uem/g, représentant 0.3 ppm de fer.

La pente finale des deux sortes de platine est la même ; elle correspond à la susceptibilité du platine pur, qu'on a trouvée égale à  $1.082 \times 10^{-6}$  uem, en bon accord avec les mesures de FONER et al. <sup>(19)</sup> et SHIMIZU et al. <sup>(10)</sup>.

## II-ECHANTILLONS

Une série d'échantillons de concentrations nominales 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 et 2.6% at. de cobalt a été préparée à partir du Platine Johnson-Matthey et d'éponge de cobalt de pureté 5 N. La seconde série de concentrations nominales 0, 3 ; 0, 75 ; et 1 at% a été préparée avec du platine Leico et le même cobalt.

### 1) Contamination.

Les essais ont été effectués sur le Pt Johnson-Matthey. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $\sigma_s$  obtenues à 1.3 K pour divers échantillons de platine. L'échantillon 0 est le platine pur fourni par le fabricant, mesuré sous forme de fils ; les échantillons 1 à 3 ont été coulés et refroidis avec le four à induction. Dans le tableau,  $c_{Fe}$  correspondant à  $\sigma_s$ , est la concentration initiale d'impuretés magnétiques;  $\Delta c_{Fe}$ , correspondant à  $\Delta\sigma_s$ , est la concentration ajoutée par une fusion.

ECHANTILLONS	0	1	2	3
$\sigma_s$ ( $10^{-4}$ uem/g)	31	35	35	43
$c_{Fe}$ (ppm)	4.8	5.4	5.4	6.7
$\Delta\sigma_s$ ( $10^{-4}$ uem/g)	0	4	4	12
$\Delta c_{Fe}$ (ppm)	0	0.6	0.6	1.9

La contamination en impuretés magnétiques au cours de la fusion est dans tous les cas inférieure au contenu initial. En partant de matériaux très purs, elle peut être inférieure à 4 ppm.

En ce qui nous concerne, les Pt Co de concentration  $c < 0,6\%$  at, étaient préparés à partir d'un alliage mère de Pt Co à 1% de cobalt dilué dans du platine : le nombre de fusions est de deux dans le cas le plus favorable. La contamination peut parfois être plus grande que prévue ; en tout cas, elle n'a gêné que pour les deux alliages les plus dilués et pour certaines mesures seulement (nous le signalerons au passage).

## 2) Homogénéité.

Nous avons mesuré séparément l'aimantation de deux moitiés d'un même échantillon de Pt Co à 0.56% de cobalt : la différence rapportée à l'aimantation est inférieure à  $10^{-3}$ .

## 3) Analyse.

L'analyse par spectroscopie d'absorption donne les concentrations 0.041, 0.081, 0.163, 0.312, 2.58 % atomique de cobalt pour la première série et 0.271, 0.662, 0.878% pour la seconde. La différence entre les concentrations nominales et mesurées s'explique sans doute par la forte pression de vapeur du cobalt à la température de fusion du platine.

## C H A P I T R E II

---

### MESURES D'AIMANTATION EN CHAMP FORT ET SUSCEPTIBILITE

#### ENTRE 1 ET 60 K

Les résultats ci-dessous ont fait l'objet d'une publication<sup>(11)</sup>, dont nous rappelons l'essentiel.

Nous avons mesuré l'aimantation des huit échantillons de Pt Co entre 50 mK et 55 K dans des champs allant jusqu'à 60 kOe sur l'appareil décrit précédemment. Pour obtenir la contribution du cobalt, nous avons soustrait l'aimantation due au platine, déterminée sur le même appareil (chap. I), soit  $\chi_{pt} = 1.082 \times 10^{-6}$  uem. Dans la figure 2, l'aimantation par atome de cobalt est reportée en fonction du champ magnétique, pour tous les échantillons, à la température la plus basse : 60 mK. Dans les champs forts, les courbes  $M/c = f(H)$  ont tendance à se rejoindre, car les impuretés ont presque toutes atteint leur moment maximum. En champs faibles, les courbes s'écartent les unes des autres ; l'aimantation n'est pas proportionnelle à  $c$  ; les effets d'interactions ont lieu. Cependant, pour les plus faibles concentrations (0.04, 0.08, 0.16%), les courbes sont assez voisines ; les effets d'interactions sont faibles et ces courbes représentent, à très peu près, le comportement de l'impureté isolée. Enfin aux fortes concentrations ( $c > 0.6\%$ ), un net comportement ferromagnétique est observé.

#### I - DECOMPOSITION DE L'AIMANTATION

On peut essayer de décomposer l'aimantation en une partie due aux impuretés isolées, proportionnelle à  $c$  et une partie due aux paires d'impuretés en interactions, proportionnelle à  $c^2$ , comme cela a été fait pour les Cu Fe<sup>(6)</sup>, soit

$$M(H) = M_1(H)c + M_2(H)c^2$$

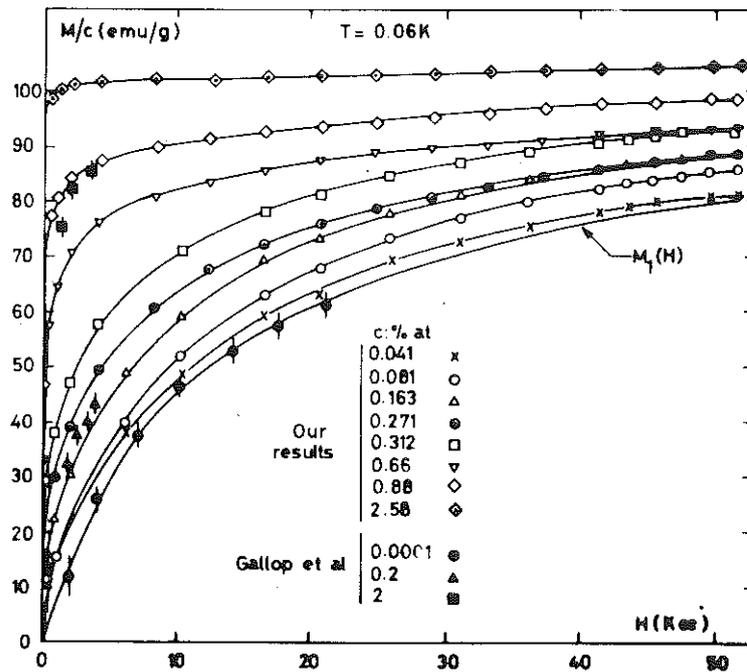


Figure 2 : Aimantation par atome de cobalt en fonction du champ pour les alliages Pt Co.  $M_1(H)$  = courbe extrapolée pour les impuretés isolées. Les points de Gallop et al sont obtenus par mesures d'orientation nucléaire.

Si une telle décomposition est justifiée, les courbes  $\frac{M(H)}{c} = f(c)$ , à champ constant H, sont des droites de pente égale à  $M_2(H)$  et d'ordonnée à l'origine  $M_1(H)$ . Dans les Cu Fe, cette analyse s'est révélée fructueuse pour  $c < 0.03\%$  ; à plus haute concentration, les diagrammes  $\frac{M(H)}{c} = f(c)$  se courbent et le modèle doit être plus sophistiqué (13,21).

Dans le cas des Pt Co, la concentration la plus faible (0.04%) est déjà trop grande pour que ce simple modèle soit utilisé. Nous séparons donc  $M(H)$  en deux termes :  $M_1(H)$  dû aux impuretés isolées et  $M_2(H)$  dû à toutes les autres. Une impureté est appelée isolée si elle n'a aucune voisine à l'intérieur d'une sphère contenant Z sites ; dans ces conditions

$$M(H) = M_1(H) c (1 - c)^Z + M_2(H) c [1 - (1 - c)^Z]$$

$M_1(H)$  et  $M_2(H)$  sont supposés indépendants de la concentration.

Dans un champ donné, nous écrivons :

$$y = \frac{M(H) e^{cZ}}{c} = M_1(H) + M_2(H) (e^{cZ} - 1)$$

II-DETERMINATION DE Z

Nous avons une idée de la valeur de Z à partir de la concentration critique  $c_{cr}$  qui est la concentration où le ferromagnétisme apparaît, soit 0,5% environ. Nous traçons  $y$  en fonction de  $x = e^{cZ} - 1$  (fig. 3) pour différentes valeurs encadrant la valeur  $\frac{1}{c_{cr}} = 200$  et pour  $2 < H < 52$  kOe ; nous obtenons des droites pour chaque Z. Quand Z est trop petit, ces droites se rejoignent pour x grand, ce qui n'est pas raisonnable, car cela signifie que  $M_2(H)$  passe par un maximum ; quand Z est trop grand, on trouve que  $M_2(H)$  n'est jamais saturé, même dans 52 kOe. Nous avons finalement choisi la valeur  $Z = 180$ , qui donne des droites parallèles pour les champs compris entre 10 et 52 kOe. Pour cette valeur de Z, les droites sont encore parallèles à  $H = 2$  kOe, ce qui signifie que les paires sont saturées dans ce champ à 0.06 K. Ce résultat n'est pas déraisonnable puisque ce champ est 20 fois plus petit que le champ saturant les paires de fer dans le cuivre, alors que la température de Kondo du cobalt dans le platine est 20 fois plus petite que celle du fer dans le cuivre.

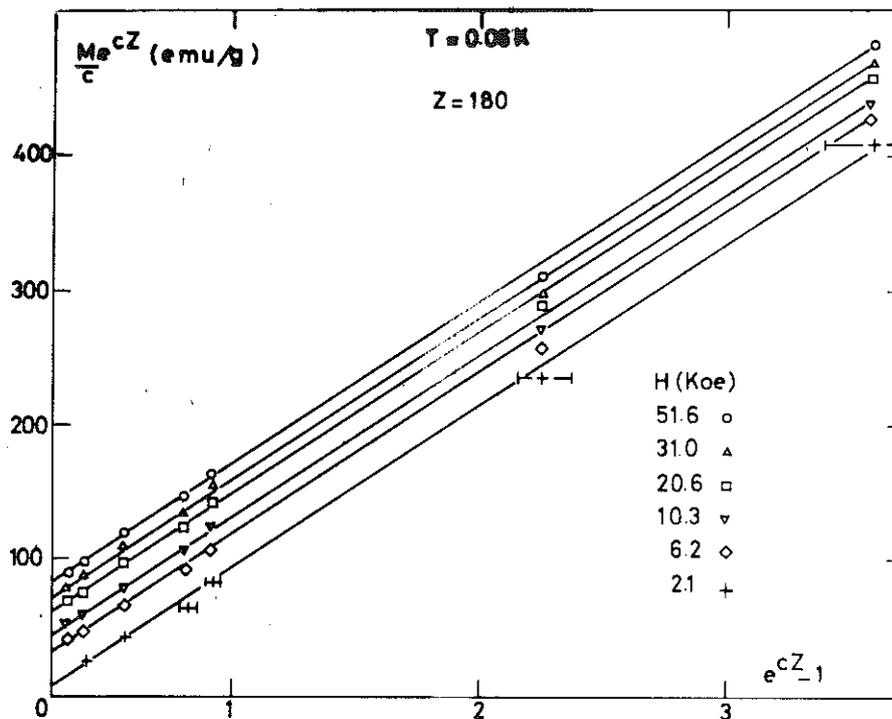


Figure 3 : La quantité  $y = Me^{cZ}/c$  est reportée en fonction de  $x = e^{cZ}-1$  pour  $Z = 180$ .

### III-COURBE $M_1(H)$

A partir du diagramme  $y = f(x)$ , nous avons obtenu la courbe  $M_1(H)$  reporté sur la figure 2. Nous avons vérifié que  $M_1(H)$  varie peu avec  $Z$  : l'incertitude sur cette courbe est faible.

### IV-COURBE $M_2(H)$

La courbe  $M_2(H)$  semble saturée dans 2 kOe : c'est un point que nous aurons à vérifier par les mesures en champ faible en soustrayant la courbe  $M_1(H)$ , maintenant bien connue, aux courbes  $M(H)$  tracées en champ faible (chap. V). La valeur à saturation tirée de  $M_2(H)$  donne un moment de  $3,6 \mu_B$  par atome de cobalt ; cette valeur est celle qu'on trouve dans la région où toutes les impuretés sont magnétiques (à moins de 1% près) ( $c = 5,1\%$ <sup>(1)</sup>,  $c = 2,58\%$ , fig. 2). Elle est supérieure à la valeur de  $1,7 \mu_B$  dans le cobalt massif.

### V-COMPARAISON AVEC ORIENTATION NUCLEAIRE (5,22)

Nous avons comparé la courbe  $M_1(H)$  à la courbe de champ hyperfin en fonction du champ appliqué obtenue par orientation nucléaire sur un alliage extrêmement dilué (0,0001%)<sup>(22)</sup>. Ces courbes se superposent parfaitement moyennant une constante de proportionnalité de  $60 \text{ kOe}/\mu_B$  (fig. 4 et 2). Les courbes obtenues en orientation nucléaire pour des

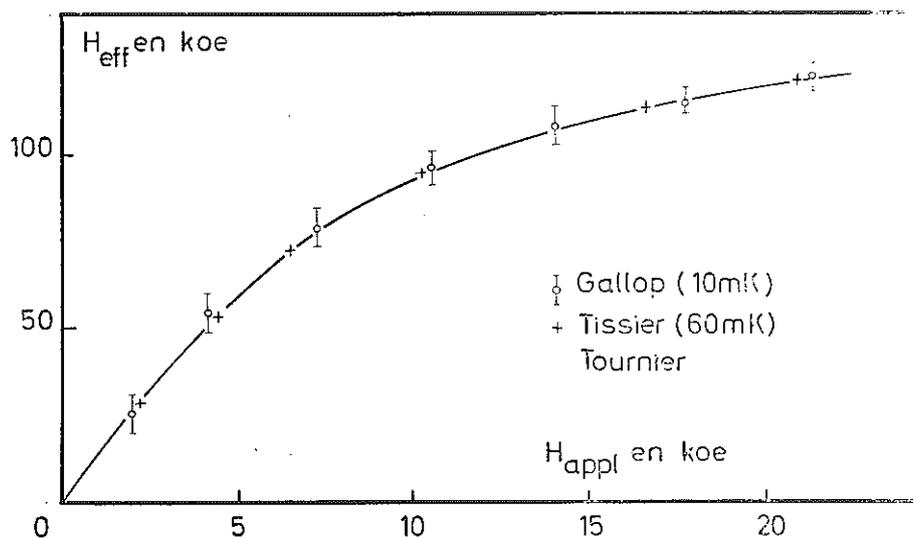


Figure 4 : Les courbes de Gallop du champ hyperfin en fonction du champ près de  $T = 0$  et la courbe  $M_1(H)$ , extrapolée, se superposent moyennant une constante de proportionnalité de  $60 \text{ kOe}/\mu_B$ .

concentrations plus élevées ( $c = 0,2$  et  $2\%$ ) ont été ensuite reportées sur la figure 2, en utilisant la même constante de proportionnalité : l'accord est encore bon pour le  $0,2\%$ , mais le  $2\%$  se situe plus bas que ce qu'on attend : ce dernier point sera éclairci plus loin (chap. IV).

En dernier lieu, nous déterminons, à l'aide de cette constante et de la valeur du moment à saturation ( $3,6 \mu_B$ ) le champ hyperfin à saturation du cobalt dans le platine comme étant  $H_{hf} = 216 \text{ kOe}$ .

### VI-SUSCEPTIBILITE

Dans la figure 5, nous avons tracé  $c/\chi$  en fonction de la température et  $1/\chi_1$ , limite de  $c/\chi$ , quand  $c$  tend vers zéro ;  $\chi_1$  est la

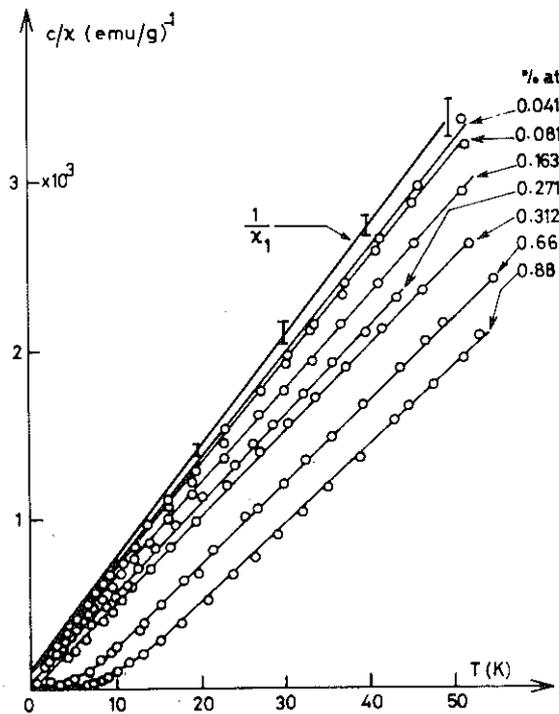


Figure 5 : Inverse de la susceptibilité initiale multipliée par  $c$  en fonction de  $T$ .  $1/\chi_1$  des impuretés isolées est la limite de  $c/\chi(T)$ , quand  $c$  tend vers zéro.

susceptibilité d'une impureté isolée.  $\chi$  est la susceptibilité du cobalt dans le platine (la susceptibilité du platine est soustraite de celle de l'alliage).

Les courbes sont linéaires en dessus de 2 K pour  $c < 0,6\%$  et en dessus de 10 K pour  $c > 0,6\%$ . Nous avons écrit :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{Nc \cdot 4\mu_B^2 S(S + 1)}{3k (T - \theta)}$$

Nous en avons tiré  $\theta$ ,  $C$ ,  $S$  : l'extrapolation de  $\theta$  en fonction de  $c$  donne  $T_{Kf} = 1.65$  K qui est la température critique de l'impureté isolée. C'est aussi la valeur où la droite  $1/\chi_1(T)$  coupe l'axe des températures. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par GALLOP et al. (5).

Les constantes de Curie et les valeurs de spin que nous obtenons sont des valeurs moyennes pour l'ensemble des impuretés : nous verrons que la susceptibilité se décompose en une partie concernant les impuretés isolées et une partie pour les impuretés magnétiques (chap. V).

Enfin les premières mesures, effectuées à très basses températures, nous ont permis de déterminer la température d'ordre à partir du maximum de susceptibilité initiale. Cette température d'ordre est proportionnelle à  $c^2$  pour  $c < 0,6\%$  ; au-dessus, les températures sont supérieures aux valeurs données par la loi en  $c^2$ . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau :	$c$	est la concentration atomique,
	$\theta$	est la température de Curie paramagnétique,
	$T_{rk}$	est la température du maximum de la susceptibilité initiale,
	$\mu_{eff}$	est le moment effectif déduit de la constante de Curie $C$ ,
	$S$	est le spin déduit de $C$ .

c % at.	$\theta$ (K)	$T_{rk}$ (K)	$C$ (emu) $\cdot 10^5$	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	S
0.0414	- 1.6		0.689	5.11	2.10
0.0807	- 1.45		1.36	5.14	2.12
0.163	- 1	0.065	2.92	5.3	2.19
0.271	0	0.14	5.02	5.38	2.24
0.312	0.6	0.22	6.13	5.56	2.32
0.662	5.15	$1 \pm 0.1$	13.65	5.68	2.38
0.878	10.2		18.65	5.78	2.43

### CONCLUSION

Nous avons montré que les moments géants de  $3,6 \mu_B$  existaient même à très basse concentration et confirmé que la température critique où ils disparaissent est  $T_{kf} = 1.6$  K.

L'alliage est composé d'impuretés isolées non magnétiques et d'impuretés en interactions magnétiques. L'aimantation des impuretés isolées est proportionnelle au champ hyperfin mesuré par orientation nucléaire dans le même champ et dans la même gamme de température. Nous en avons déduit un champ hyperfin à saturation du cobalt dans le platine de 216 kOe. Les impuretés magnétiques sont en interaction à l'intérieur d'une distance critique et donnent un magnétisme résiduel à une température d'ordre variant en  $c^2$  et bien inférieure à  $T_{kf}$ .

Des mesures restent à faire :

- aimantation en champ faible pour vérifier que  $M_2(H)$  est saturée dans 2 kOe.
- susceptibilité à très basse température pour étudier le magnétisme résiduel.

L'ensemble de ces nouvelles mesures doit nous permettre de

vérifier si les impuretés magnétiques sont essentiellement des paires comme semble le suggérer la variation en  $\underline{c}^2$  de la température d'ordre.

Les mesures de chaleur spécifique nous permettront de vérifier le nombre d'impuretés magnétiques ; elles nous diront si le cobalt porte son moment maximum dans le platine. La comparaison avec les résultats d'aimantation nous permettra de voir si des impuretés antiferromagnétiquement couplées existent.

## CHAPITRE III

---

### CHALEUR SPECIFIQUE

Les résultats qui suivent ont été obtenus par P. Costa et M. Saint-Paul sur les échantillons mesurés en aimantation. Ils ont été présentés et interprétés par P. Costa dans sa thèse<sup>(10)</sup>. Nous les reprenons pour donner des réponses ou des confirmations à nos propres résultats.

#### I - RESULTATS A T > 0.3 K

L'excès de chaleur spécifique par rapport au platine,  $\Delta C = C_{all} - C_{pt}$ , de tous les alliages est reporté dans la fig. 6. Pour  $c \leq 0,31\%$ ,  $\Delta C$  présente un maximum assez plat entre 1 et 2 K, dont l'amplitude est grossièrement proportionnelle à  $c$ . Ce résultat est l'évidence de l'existence d'un effet à une impureté dans les alliages Pt Co, qui peut être attribué à la formation d'un état Kondo ; Les impuretés isolées deviennent non magnétiques à la température du maximum, qui est effectivement proche de la température caractéristique  $T_{kf} = 1.6$  K, déterminée aussi bien par aimantation que par orientation nucléaire.

Pour  $c > 0,31\%$ , les maxima de  $\Delta C$  sont déplacés vers les températures plus élevées (2 K pour 0,66% et plus de 4 K pour 2,6%) comme déjà vu lors de mesures antérieures au-dessus de 4 K<sup>(16)</sup>. A ces températures, l'anomalie d'ordre des impuretés magnétiques cache l'anomalie des impuretés isolées, beaucoup moins importante.

#### II-RESULTATS A T < 0.5 K ET CONTRIBUTION NUCLEAIRE

Les chaleurs spécifiques obtenues pour les alliages 0,27, 0,31, 0,66, 0,88 et 2,6% at. de Cobalt dans le platine à température inférieure à 0.5 K sont reportées en fonction de la température dans la fig. 7. Tous

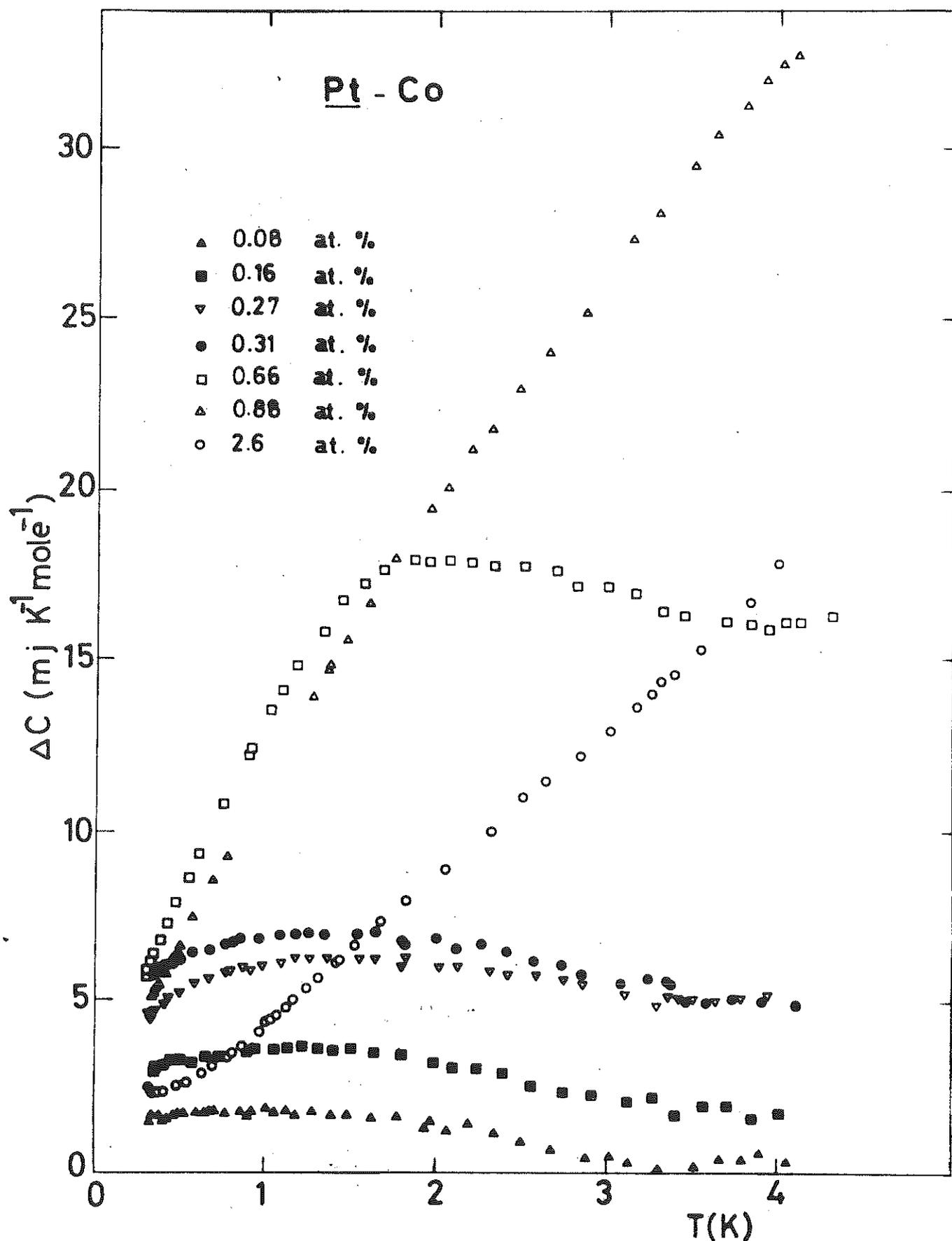


Figure 6 : Excès de chaleur spécifique  $\Delta C$  des alliages, obtenu par soustraction de la contribution de platine pur à  $T > 0,3$  K.

Les échantillons présentent à basse température une remontée de la chaleur spécifique, correspondant à la queue haute température de l'anomalie nucléaire Schottky. Une telle contribution est due aux atomes de cobalt qui restent magnétiques bien en dessous de  $T_K$ , même dans des échantillons présentant un effet à une impureté (comme  $c = 0,27\%$  ou  $c = 0,31\%$ ). Les échantillons contenant 0,08% et 0,16% de cobalt n'ont pas été mesurés à  $T < 0.3$  K, car il aurait fallu descendre à des températures trop basses (inférieures à leur température d'ordre) pour pouvoir mesurer le champ hyperfin à saturation.

### Discussion

On considère comme dans le chapitre précédent que l'alliage est un mélange d'impuretés magnétiques et non magnétiques. Utilisant un modèle 1 - 0, les impuretés magnétiques de concentration  $c_m$ , ont une valeur unique de moment magnétique et de champ hyperfin et les impuretés non magnétiques de concentration  $(c - c_m)$  ont un moment et un champ hyperfin nuls. Dans la région  $T < 0.3$  K, la chaleur spécifique peut s'écrire

$$C = \gamma T + AT^{-2}$$

où  $AT^{-2}$  est le principal terme de l'anomalie Schottky. Ce terme est proportionnel à la concentration,  $c_m$ , de porteurs magnétiques et au carré du champ hyperfin  $H_{hf}$ . A varie grossièrement comme le carré de la concentration, pour  $c < 1\%$ . Dans le modèle utilisé, A est proportionnel à  $c_m$ , et par suite,  $c_m$  est proportionnel à  $c^2$ . Donc pour  $c < 1\%$ , les atomes magnétiques sont des paires d'atomes de cobalt, comme les mesures d'aimantation nous l'ont déjà suggéré.

Les termes d'anomalie nucléaire obtenus par  $C - \gamma T$  pour chaque échantillon ont été reportés en fonction de la température (fig. 8) ; le meilleur ajustement de ces courbes est obtenu avec  $H_{eff} = 210$  kOe. Pour le cobalt pur, cubique à faces centrées, le champ hyperfin à saturation est 215 kOe<sup>(23)</sup> : il est clair que les atomes de cobalt magnétiques dans le platine portent le même moment que dans le cobalt pur, soit  $1,7 \mu_B$ . Les impuretés magnétiques portent leur moment magnétique maximum.

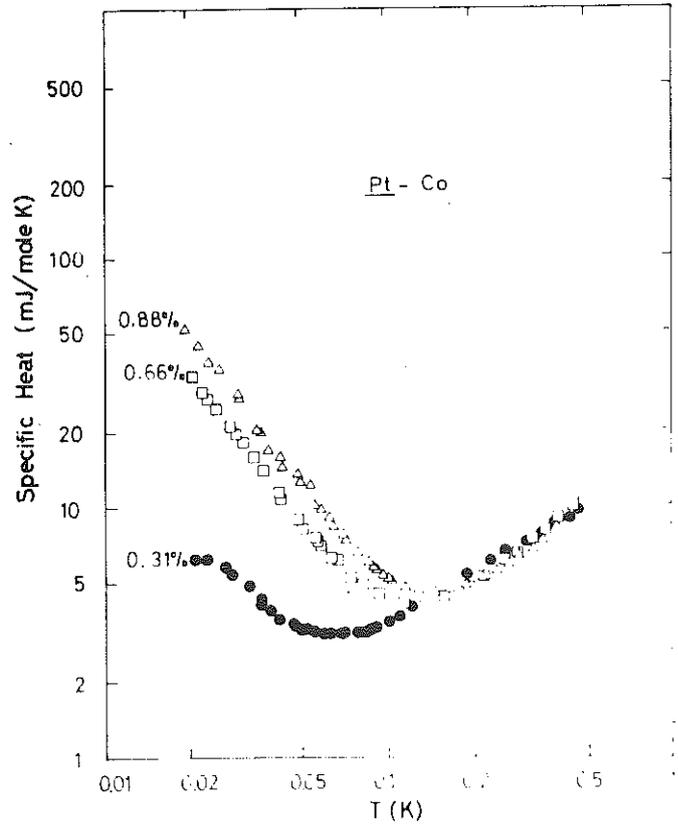
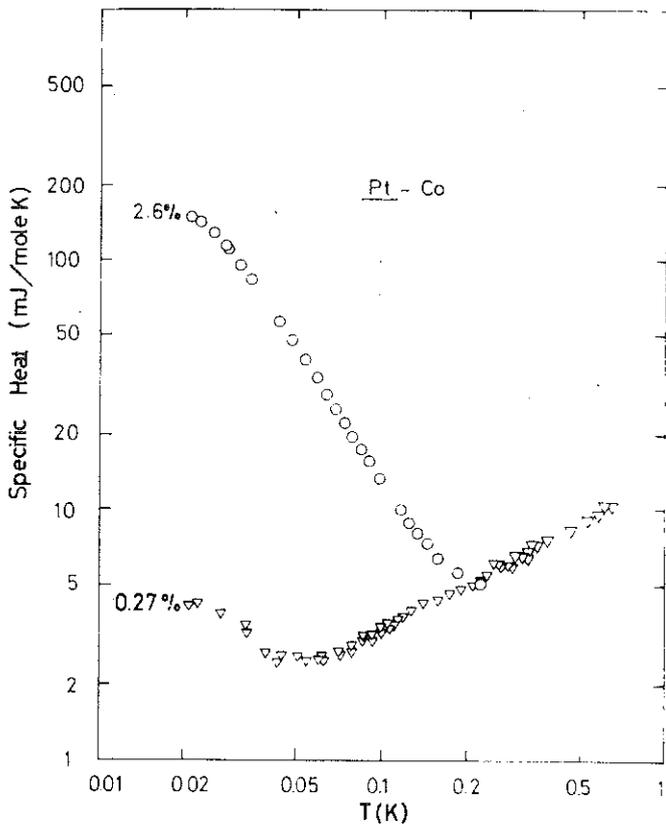


Figure 7 : Chaleur spécifique des 5 alliages les plus concentrés en dessous de 0,5 K.

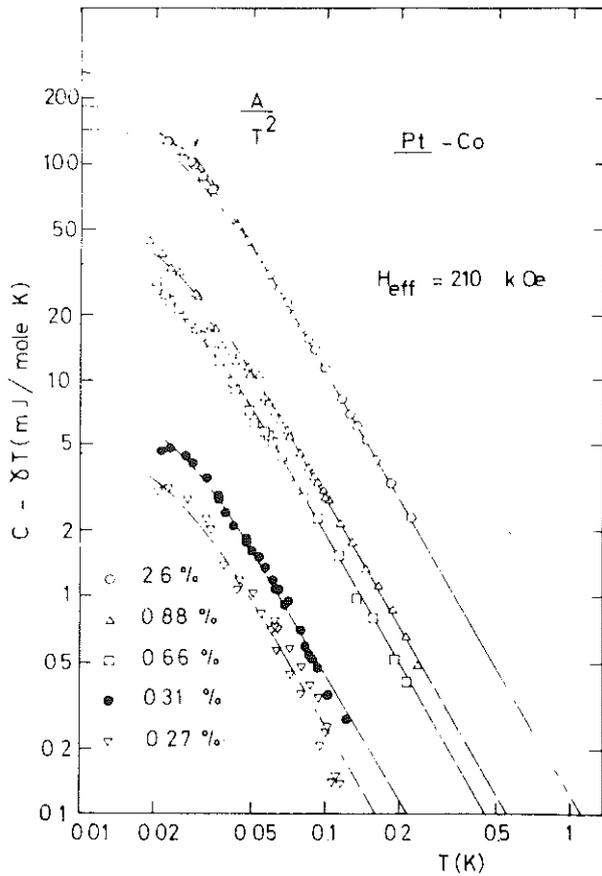


Figure 8 : Anomalies de Schottky nucléaires en fonction de la température. Les courbes continues représentent les anomalies de Schottky calculées avec  $H_{eff} = 210$  kOe.

Dans le modèle utilisé, une impureté est magnétique s'il y a une autre impureté de cobalt parmi ses Z proches voisins, de telle sorte que

$$c_m = c [ 1 - (1 - c)^Z ]$$

En chaleur spécifique, nous obtenons  $Z \approx 100$  pour  $c = 0,27\%$  et  $Z \approx 200$  pour les concentrations plus élevées (fig. 9). Les mesures d'aimantation donnent  $Z = 180$  pour toutes les concentrations. Il a été suggéré que, pour  $c = 0,27\%$ , la différence vient de ce que, en aimantation, la valeur de Z est obtenue dans un champ  $H \approx 2$  kOe alors qu'en chaleur spécifique le champ extérieur est nul : dès lors, il peut y avoir à basses concentrations, des moments facilement saturables et induits par ce faible champ dans les mesures d'aimantation et pas dans celles de chaleur spécifique. Aux hautes concentrations, le champ moléculaire des atomes de cobalt magnétique tiendrait lieu de champ extérieur. Nous essayerons de tirer au clair cette question dans le chapitre V à partir des mesures de susceptibilité.

En tout cas, la chaleur spécifique ne donne jamais de valeur de Z supérieure à  $Z = 180$ . Comme cette mesure est sensible aux impuretés couplées aussi bien ferro, qu'anti-ferro-magnétiquement alors que l'aimantation ne "voit" que les paires couplées ferro-magnétiquement, on peut affirmer que les paires d'impuretés magnétiques sont couplées ferro-magnétiquement.

Dans le modèle choisi, l'excès de chaleur spécifique  $\Delta C$  peut être considéré comme la somme de deux termes :  $\Delta C_1$  dû aux impuretés isolées et  $\Delta C_2$  dû aux impuretés magnétiques,  $\Delta C_1$  est proportionnel aux valeurs à basses concentrations, pour lesquelles la contribution magnétique est négligeable ( $c_m = 10^{-4}$  pour  $c = 0,08\%$ ).

$$\text{Ainsi } \Delta C_1 = \Delta C_{c=0,08\%} \frac{c(1-c)^Z}{c(1-c)_{c=0,08\%}^Z} \quad \text{avec } Z = 180$$

$\Delta C_2 = \Delta C - \Delta C_1$  est tracé dans un diagramme réduit  $\Delta C_2/cm$  en fonction de  $T/cm$  dans la figure 10 pour  $c > 0,6\%$ , au-dessous de 0.3 K.

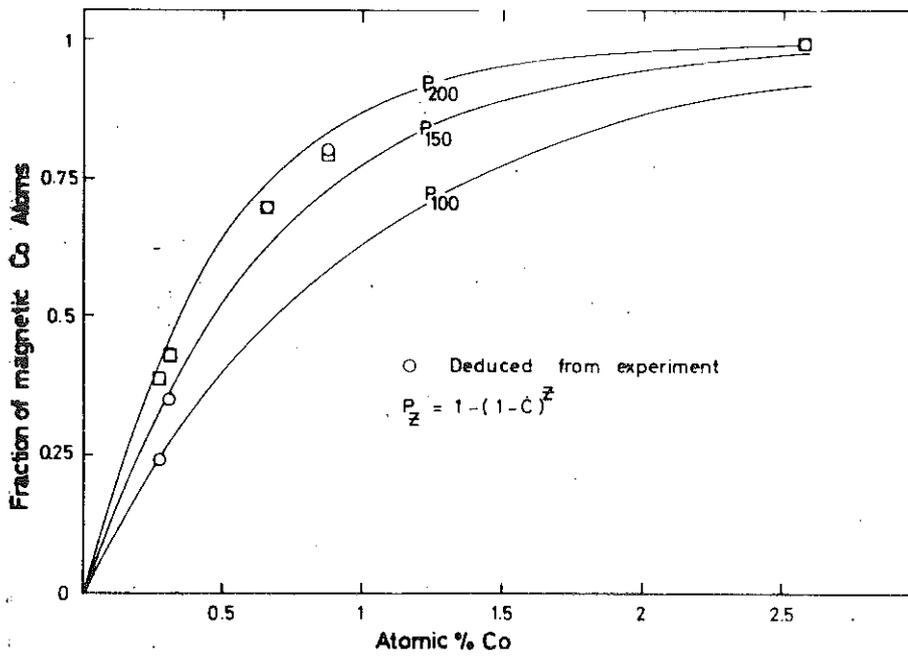


Figure 9 : Fraction  $c_m/c$  des atomes de cobalt magnétique en fonction de la concentration totale,  $c$ , déterminée par mesures de chaleur spécifique (○) et magnétique (□).

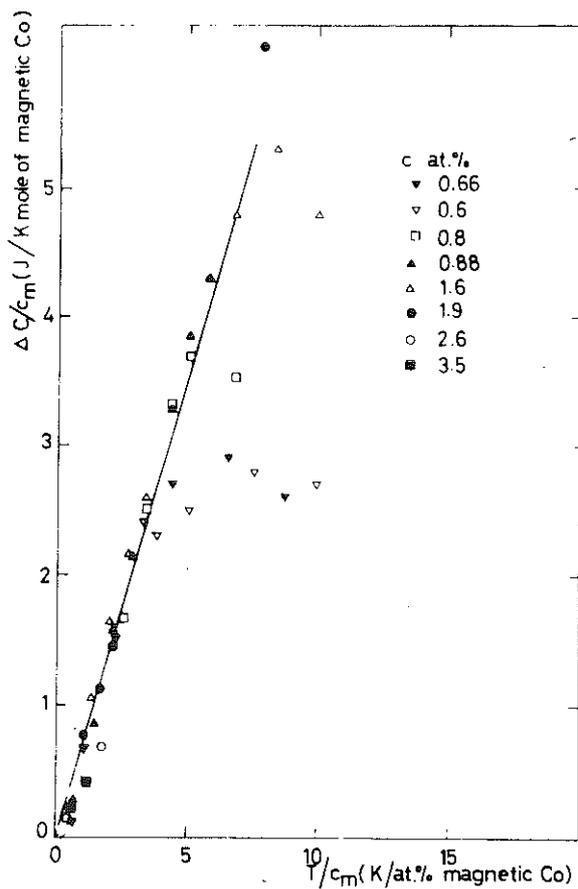


Figure 10 : Diagramme réduit de la contribution magnétique  $C_2/c_m$  en fonction de  $T/c_m$ .

La superposition sur une ligne droite est bonne, en dessous du maximum : la chaleur spécifique magnétique est linéaire en fonction de la température jusqu'à la température d'ordre

$$\Delta C_2 = \gamma_m T$$

et  $\gamma_m = \underline{7 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}}$

Ce comportement, comparable à celui observé dans les Cu Mn, est caractéristique d'interactions RKKY entre impuretés magnétiques, ce qui est surprenant car, pour ces concentrations, ( $c > 0,6\%$ ) les mesures d'aimantation laissent plutôt prévoir un caractère ferromagnétique. Ce caractère sera d'ailleurs confirmé par la suite (chap. V).

## C H A P I T R E IV

### MESURES D'ORIENTATION NUCLÉAIRE - COMPARAISON AVEC LES MESURES D'AIMANTATION

Dans le chapitre II, la comparaison des mesures d'aimantation et d'orientation nucléaire, a montré que, pour le Pt ( $\rho$ ), le champ hyperfin et l'aimantation, relatifs aux impuretés isolées, sont proportionnels à très basses températures dans le même champ, jusqu'à 20 kOe, dans le rapport  $R = - 60 \text{ kOe}/\mu_B$ . Cette proportionnalité existait encore pour un alliage à 0,2% de cobalt, mais des déviations importantes apparaissaient pour 2% (fig. 2).

Il a semblé utile<sup>(9)</sup> de pousser plus loin de telles comparaisons :

1) il est intéressant de vérifier que la proportionnalité champ hyperfin-aimantation des impuretés isolées existe pour des champs plus grands que 20 kOe, car l'accord dans les bas champs pourrait être simplement dû à la faible courbure de  $M_1(H)$ .

2) il faut éclaircir le désaccord mis en évidence pour les fortes concentrations.

Ces comparaisons sont vitales pour l'orientation nucléaire : en effet, l'habitude est d'interpréter les résultats des mesures d'interaction hyperfine sur les noyaux d'impuretés dans les métaux en termes de proportionnalité entre champ hyperfin et aimantation locale de l'impureté. Une telle hypothèse peut être justifiée dans le cas de méthodes spectroscopiques (Mossbauer, RMN), mais n'est pas forcément vérifiée pour l'orientation nucléaire et peut même amener à des contradictions dans certains cas.

## I - ORIENTATION NUCLEAIRE

### 1) Mesures.

Les mesures ont été effectuées à 10 mK dans des champs allant jusqu'à 72 kOe.

Les échantillons très dilués (notés 1,2,3) contiennent respectivement moins de 1 ppm, 1 ppm et 15 ppm de cobalt dans du platine 5N. Les résultats des mesures sont montrés dans la figure 11, dans laquelle la ligne continue représente l'effet à une impureté déduit des mesures d'aimantation<sup>(11)</sup> en utilisant  $R = -60 \text{ kOe}/\mu_B$ . L'accord est très satisfaisant dans tout le domaine de champ appliqué : on voit déjà apparaître l'effet des interactions magnétiques pour l'échantillon 3 qui est le plus concentré des échantillons très dilués.

Les échantillons concentrés sont les échantillons contenant 0,041; 0,271; 0,88 et 2,58 at% de cobalt. Les résultats sont montrés dans la figure 12 : l'accord entre mesures d'aimantation et l'orientation nucléaire est encore très bon pour les alliages à 0,041 et 0,27% (en utilisant toujours la même valeur de R). Pour les deux alliages plus concentrés, l'accord est moins bon : les courbes déduites des mesures d'aimantation se situent au-dessus de celles déduites des mesures d'orientation nucléaire : R ne doit pas avoir la même valeur pour les atomes de cobalt isolés et pour ceux en interactions.

### 2) Discussion : aimantation locale et aimantation induite.

L'aimantation de l'impureté isolée,  $M_1$ , déduite des mesures d'aimantation, est la somme d'une aimantation localisée sur les atomes de cobalt  $M_L$  et d'une aimantation induite  $M_i$  sur le platine : c'est ainsi qu'on explique les moments géants de  $3,6 \mu_B$  par atome de cobalt.

Le champ hyperfin,  $H_{hf}$ , mesuré en orientation nucléaire est aussi la somme de deux contributions, une partie locale proportionnelle à  $M_L$  et une partie induite proportionnelle à  $M_i$ . On peut écrire

$$\begin{aligned} M_1 &= M_L + M_i \\ H_{hf} &= aM_L + bM_i \end{aligned}$$

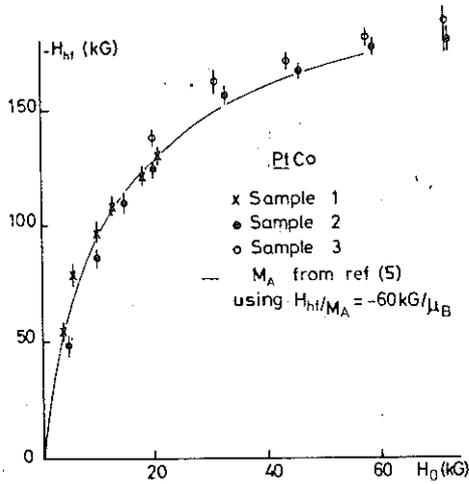


FIG.11. Nuclear-orientation data compared to the single-impurity magnetization curve  $M_s$  obtained in Ref. 5. The latter curve has been multiplied by a factor  $R = 60 \text{ kOe}/\mu_B$ . Errors on the NO data points are statistical.

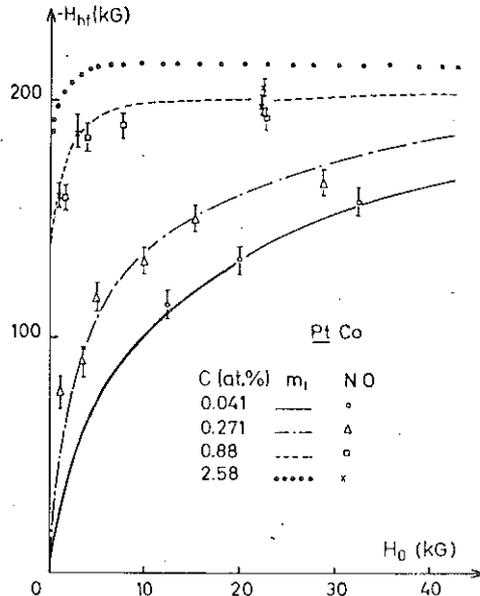


FIG.12. Hyperfine-field points for more concentrated PtCo samples compared to the magnetization curves determined in Ref. 5 for the same samples. The magnetization data were normalized by the same factor as in Fig.11.

La constance du rapport  $\frac{H_{hf}}{M_1}$  de 0 à 70 kOe entraîne alors que  $M_i$  est proportionnelle à  $M_L$  : le moment induit a donc été décrit<sup>(9)</sup> dans un simple modèle de champ moléculaire  $H_m = \beta M_L$ ,  $M_i = H_m \chi_{Pt} = \beta M_L \chi_{Pt}$  et  $M_1 = M_L (1 + \beta \chi_{Pt})$  où  $\chi_{Pt}$  est la susceptibilité du platine.

D'autre part, cette proportionnalité de  $M_i$  et  $M_L$  entraîne que le champ hyperfin est proportionnel à l'aimantation locale : on a

$$R = \frac{H_{hf}}{M_1} = \frac{k M_L}{M_L + M_i} = \frac{k}{1 + M_i/M_L}$$

où  $k$  est la constante de champ hyperfin de polarisation de coeur. Le moment total à saturation est  $3,6 \mu_B$ . Si le moment local du cobalt est  $1,7 \mu_B$  (valeur mesurée dans le cobalt pur)

$$\frac{M_i}{M_L} = 1,12 \quad \text{et} \quad k = -127 \text{ kOe}/\mu_B$$

Cette valeur de  $k$  est aussi celle qu'on trouve dans le cobalt pur. Ce fait suggère que le champ hyperfin mesuré dans les expériences d'orientation nucléaire est proportionnel à l'aimantation locale de l'impureté exclusivement (le terme  $b$  est nul).

Dans le cas des alliages concentrés,  $R = -60 \text{ kOe}/\mu_B$  est une valeur trop grande pour que les mesures d'orientation nucléaire et d'aimantation s'ajustent parfaitement (fig. 12). Il a été suggéré<sup>(9)</sup> que l'aimantation induite  $M_i$  augmenterait en même temps que la susceptibilité du platine (dans le modèle de champ moléculaire  $M_i = H_m \chi_{Pt}$ ) ; le rapport  $M_i/M_l$  augmenterait lui aussi et donc  $R$  diminuerait. Pour justifier l'écart entre les courbes concernant le 2,6% de cobalt, il faudrait un accroissement de  $\chi_{Pt}$  de 15% environ. Ceci nous a poussé à chercher dans nos mesures si un tel accroissement de  $\chi_{Pt}$  existait dans le Pt Co.

## II- SUSCEPTIBILITE

### 1) Mesures.

Nous avons mesuré à 4.2 K l'aimantation de l'alliage Pt Co contenant 2,6% at. de cobalt. Dans la figure 13, on observe bien l'approche à la saturation de cet alliage entre 0 et 50 kOe. La susceptibilité différentielle superposée à l'aimantation à saturation est

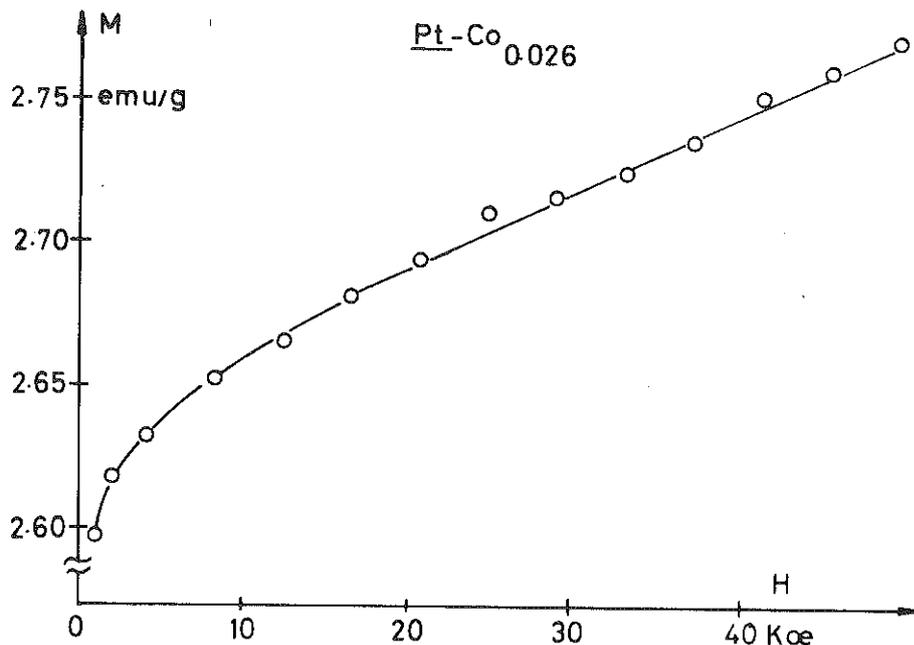


Figure 13 : Approche à la saturation de l'aimantation de l'alliage Pt Co<sub>0,026</sub>.

$$\frac{dM}{dH} = 2,7 \times 10^{-6} \text{ uem/goe}$$

L'augmentation de  $\Delta\chi = 1,6 \times 10^{-6} \text{ uem/goe}$  de la susceptibilité finale par rapport à  $\chi_{Pt}$  ne peut être attribuée aux impuretés isolées, dont la

concentration dans cet alliage est  $2,27 \times 10^{-4}$ . S. FONER et al. (24) ont mesuré l'aimantation d'alliages à 0,25%, 0,5% et 1% de cobalt respectivement dans des champs allant à 150 kOe à 1.5 K. Là encore, l'accroissement de susceptibilité par rapport au platine (fig. 14) ne peut être dû qu'en infime partie à la contribution des impuretés isolées, car celles-ci, bien que plus nombreuses que dans notre alliage, doivent être proches de la saturation dans de tels champs à 1.5 K. Sur la figure 14, les points représentant la susceptibilité finale  $\chi_F$  de ces alliages en fonction de la concentration sont quasiment alignés avec les points relatifs au platine pur et au Pt Co<sub>0.026</sub> (courbe c). Sur cette figure 14, nous avons encore reporté les susceptibilités finales  $\chi_F$  dans 40 kOe, extrapolées à T = 0 par GIBSON et al. (25) à partir de leurs mesures effectuées sur des échantillons contenant 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8% de cobalt (courbe b). Enfin nous avons reporté nos propres mesures de  $\chi_F$  dans 40 kOe à 70 mK (courbe a). La bosse, qu'on devine à  $c_{cr} = \frac{1}{Z}$  ( $c_{cr} = 0,56\%$  avec Z = 180) pour les alliages mesurés en fort champ (courbe d), s'agrandit quand le champ diminue ; cette bosse représente la contribution à  $\chi_F$  des impuretés isolées non saturées, même dans 150 kOe. C'est pourquoi la différence entre les courbes a, b, c et la droite d est proportionnelle à la concentration de ces impuretés isolées  $c - c_m = c(1-c)^Z$ , Le facteur de proportionnalité étant la susceptibilité  $\frac{dM_1}{dH}$  dans le champ considéré. Le maximum de ces courbes est obtenu mathématiquement en fonction de c pour  $Z+1 = \frac{1}{c}$  ; ceci est vérifié par l'expérience et est une nouvelle preuve de la validité de notre modèle.

En définitive, sur la figure 14, la droite d joignant les points représentatifs du Pt pur et de l'alliage 2,6% de cobalt (corrigé des impuretés isolées) représente la variation de la susceptibilité finale des alliages Pt Co en fonction de la concentration.

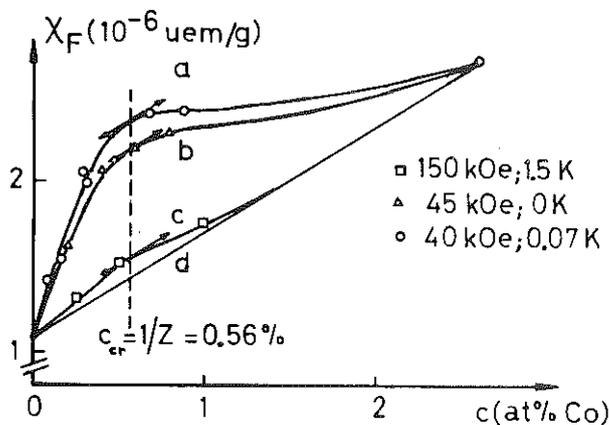


Figure 14 : Susceptibilité finale des Pt Co pour différents champs en fonction de la concentration. Le maximum des courbes est obtenu pour  $\frac{1}{c_{cr}} = 0,5 \% = 180$ .

2) Discussion : susceptibilité de spin et susceptibilité orbitale.

La susceptibilité finale des alliages Pt Co, lorsque toutes les impuretés sont saturées, est encore supérieure à celle du platine; on a :

$$\chi_F = \chi_{Pt} + \alpha c$$

avec  $\alpha = 6,3 \times 10^{-7}$  (uem/gOe at.%)

Cette susceptibilité finale ne peut être attribuée à un renforcement de la susceptibilité du platine ; en effet, dans le modèle de champ moléculaire envisagé, ceci entraînerait une valeur  $R = -34 \text{ kOe}/\mu_B$  pour l'alliage contenant 2,6% de cobalt et un champ hyperfin à saturation, calculé à partir de l'aimantation, de  $-123 \text{ kOe}$  au lieu de  $-216 \text{ kOe}$ .

Cet accroissement de la susceptibilité finale des alliages Pt Co par rapport au platine peut donc être attribué au magnétisme orbital des électrons 3d qui peut ne pas être saturé dans les champs utilisés. Dans le cobalt pur, la susceptibilité orbitale se superpose à l'aimantation à saturation de  $1,7 \mu_B$  et a été trouvée égale à  $0,442 \times 10^{-27}$  uem/atome Co dans  $50 \text{ kOe}$  (26).

Dans le Pt Co, l'aimantation induite étant proportionnelle à l'aimantation locale et les deux aimantations étant quasiment égales, on doit attribuer la moitié seulement de l'accroissement au magnétisme orbital du cobalt. La susceptibilité orbitale trouvée est alors de  $10 \times 10^{-27}$  uem/at.Co. Cette susceptibilité est 20 fois plus grande que dans le cobalt pur : ce fait ne doit cependant pas nous étonner. Il est connu que les contributions orbitales du cobalt dans les métaux où  $T_K$  est grand, comme l'or et le cuivre, sont importantes, entraînant de forts déplacements de Knight positifs (27). La susceptibilité est la somme d'un terme orbital,  $\chi_{orb}$ , et d'un terme de paramagnétisme de spin des électrons d,  $\chi_d$  :

$$\chi = \chi_{orb} + \chi_d \quad (1)$$

IL en est de même pour le déplacement de Knight :

$$K = K_{orb} + K_d$$

avec  $K_{orb} = H_{hf}^{orb} \chi_{orb} / \mu_B$

et  $K_d = H_{hf}^d \chi_d / \mu_B$

$H_{hf}$  est le champ hyperfin. Finalement

$$K = H_{hf}^{orb} \chi_{orb} / \mu_B + H_{hf}^d \chi_d / \mu_B \quad (2)$$

Nous prendrons  $H_{hf}^d$  et  $H_{hf}^{orb}$  égaux à - 100 kOe et 600 kOe respectivement, comme calculés pour les atomes de cobalt libres (28).

La valeur  $H_{hf}^d = - 100$  kOe est à peu près celle que l'on trouve lorsque le cobalt est magnétique et porte un moment de  $1,7 \mu_B$  pour un champ hyperfin à saturation de  $\approx 216$  kOe, par exemple pour le cobalt dans le cobalt pur, dans l'or (groupes de trois atomes) ou dans le platine. Dans ce dernier cas, on a même vu que cette valeur restait valable quand on passait du magnétisme au non magnétisme.

Pour le Pt Co, nous avons donné  $\chi_{orb} = 10 \times 10^{-27}$  uem/at.Co ; la susceptibilité  $\chi_d$  est

$$\chi_d = \frac{1}{2} \frac{C_1}{T_K} = 1625 \times 10^{-27} \text{ uem/atome Co}$$

$C_1$  est la constante de Curie, relative aux impuretés de cobalt isolées ; on divise par deux, car la susceptibilité orbitale ne concerne que l'aimantation locale. Toutes les valeurs obtenues sont condensées dans le tableau ci-dessous.

	$T_K$ (K)	$\chi$ (uem/at.Co)	$\chi_{orb}$ (uem/at.Co)	$\chi_d$ (uem/at.Co)	K
<u>Cu Co</u>	1000	$3,04 \times 10^{-27}$	$1,12 \times 10^{-27}$	$1,88 \times 10^{-27}$	0,052
<u>Au Co</u>	300	$15 \times 10^{-27}$	$5,98 \times 10^{-27}$	$9,02 \times 10^{-27}$	0,29
<u>Pt Co</u>	1,6	$1625 \times 10^{-27}$	$10 \times 10^{-27}$	$1615 \times 10^{-27}$	<0

Dans la figure 15, nous avons reporté  $\chi_d$  et  $6\chi_{orb}$  en fonction de  $T_K$  ; La comparaison de  $\chi_d$  et  $6\chi_{orb}$  donne en effet directement le signe de  $K$ .

Pour le Pt Co,  $\chi_{orb}$  est relativement grand par rapport à sa valeur dans Au Co et Cu Co, mais reste très petit devant  $\chi_d$ . C'est pourquoi le champ hyperfin reste négatif malgré une forte contribution orbitale. Tout ceci est en accord avec la théorie<sup>(29)</sup>, qui prévoit que  $\chi_{orb}$  et  $\chi_d$  augmentent quand  $T_K$  diminue, mais  $\chi_d$  grandissant beaucoup plus vite que  $\chi_{orb}$ , le rapport  $\chi_d/\chi_{orb}$  tend vers l'infini.

D'un autre côté, des mesures récentes de résonance magnétique nucléaire<sup>(30)</sup> ont montré que le champ hyperfin est positif dans Pd Co, ce qui suggère aux auteurs que le moment orbital du cobalt n'est pas bloqué dans le palladium. C'est une nouvelle raison d'attendre dans le système Pt Co (a priori, très semblable) une grande valeur de la susceptibilité orbitale.

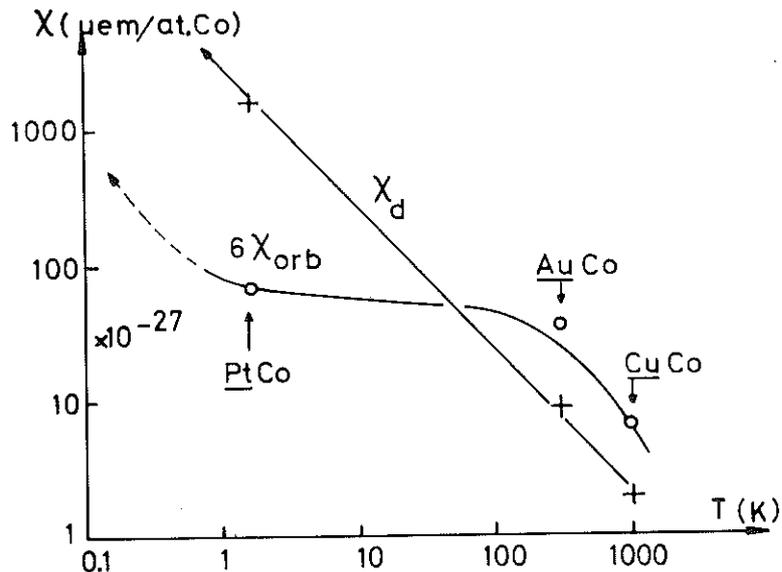


Figure 15 : La comparaison de  $\chi_d$  et  $6\chi_{orb}$  donne le signe de  $K$ . Dans Pd Co, pour lequel  $T_K$  est très petit,  $6\chi_{orb}$  va probablement repasser au-dessus de  $\chi_d$  car  $H_{hf}$  est positif.

3) Conclusion.

Une grande valeur de  $\chi_{orb}$  est la seule hypothèse qui nous paraît conciliable avec l'ensemble des résultats connus de nous. Toutefois, ceci impliquerait un changement de signe du champ hyperfin dans un champ appliqué de 300 kOe environ. La pente finale négative qui en résulterait pour le champ hyperfin serait visible dans des champs bien moindres en orientation nucléaire. Les mesures actuelles, à cause du nombre réduit de points de mesure en grands champs et des barres d'erreurs, ne paraissent pas incompatibles avec cette prédiction (fig. 12).

Une ou deux mesures dans des champs plus élevés que 40 kOe, permettrait sans aucun doute de confirmer ou d'infirmer notre proposition.

## C H A P I T R E V

---

### ETUDE DES ATOMES DE COBALT EN INTERACTION DANS LE PLATINE.

#### MAGNETISME RESIDUEL ET SUPERPARAMAGNETISME

Les mesures d'aimantation (chapitre II), comme les mesures de chaleur spécifique (chapitre III), ont montré que les atomes de cobalt dissous dans le platine peuvent être séparés en atomes isolés et en atomes en interactions. Un atome de cobalt est isolé s'il est seul de son espèce dans une sphère contenant environ 180 sites. L'aimantation des atomes isolés n'est pas encore saturée dans 60 kOe ; leur température de Kondo est 1.6 K. Les atomes non isolés, au contraire, portent un moment magnétique de  $3,6 \mu_B$ , saturé dans un champ de l'ordre de 2 kOe.

L'étude détaillée de l'atome isolé a pu être menée à bien, en profitant justement du fait que l'aimantation des atomes magnétiques est pratiquement constante dans la gamme des champs allant jusqu'à 60 kOe.

Maintenant dans les champs magnétiques faibles, nous voulons utiliser la bonne connaissance des propriétés de l'atome isolé, acquise en champs forts, pour approfondir l'étude des atomes magnétiques. Nous étudierons l'approche à la saturation de l'aimantation des atomes magnétiques ; nous voulons déterminer si les atomes magnétiques sont groupés en paires d'impuretés ou en amas plus grands, et comment ils interagissent entre eux.

#### I-MESURES

Nous avons mesuré dans un appareil décrit ailleurs<sup>(13)</sup> l'aimantation et la susceptibilité de nos échantillons à des températures descendant à 50 mK. Le champ, produit par une bobine en cuivre refroidie à l'azote, varie de 0 à 3200 Oe ; les très basses températures sont obtenues par désaimantation adiabatique. La susceptibilité initiale est mesurée dans des champs appliqués inférieurs à 20 Oe : dans ces champs,

L'aimantation est toujours proportionnelle au champ sauf peut-être pour les susceptibilités approchant la valeur de l'inverse du facteur de champ démagnétisant D.

1) Aimantation.

Dans la figure 16, l'aimantation par atome de cobalt  $\frac{M}{c}$  est représentée en fonction du champ H : les courbes sont bien différentes les unes des autres. L'aimantation n'est pas proportionnelle à  $c$  à cause des effets d'interactions. L'aimantation se sature rapidement et présente une pente finale. L'alliage peut se diviser en une partie magnétique, dont la saturation est atteinte dans 2000 Oe environ, et une partie non magnétique responsable de la pente finale en champ fort qu'on observe à toute concentration : cette pente finale diminue quand la concentration augmente, car alors la proportion d'impuretés non magnétiques diminue.

Pour les concentrations  $c > 0,08\%$ , on observe déjà une aimantation rémanente : elle vaut environ le quart de l'aimantation à saturation de la partie magnétique, pour  $c = 0,31\%$ . Pour les concentrations plus fortes, cette aimantation rémanente devient très importante et même presque égale à l'aimantation à saturation : le comportement devient fortement ferromagnétique.

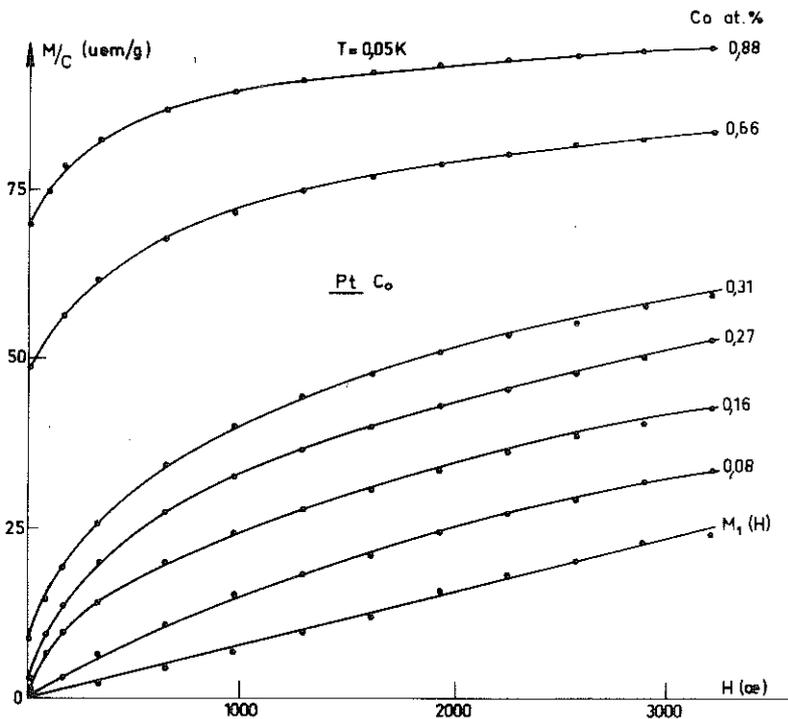


Figure 16 : Aimantation par atome de cobalt en champs faibles pour les alliages Pt Co.  $M_1(H)$  est la courbe extrapolée pour les impuretés isolées.

## 2) Susceptibilité des impuretés magnétiques.

La variation de la susceptibilité en fonction de la température est représentée pour les alliages les plus dilués  $C < 0,31\%$  sur la figure 17. Le maximum des pics de  $\chi(T)$  correspond à la température d'ordre,  $T_M$ : cette température est proportionnelle à la concentration en impuretés magnétiques  $c_m$ . Ceci est un résultat attendu pour un alliage dans le régime verre de spins. Dans un tel cas, on attend aussi une amplitude des pics ne variant pas avec la concentration, contrairement à ce qui est observé ici. En dernier lieu, on remarque une importante partie irréversible de la susceptibilité, en dessous de  $T_M$ ; ce fait est en relation avec la forte aimantation rémanente observée même à basses concentrations. Pour les alliages plus concentrés (0,66% et 0,88% de cobalt), on observe encore des pics de  $\chi(T)$  (fig.18), mais les températures d'ordre obtenues ne sont plus proportionnelles à  $c_m$  et l'amplitude des pics augmente considérablement: elle est la même pour les deux alliages, soit 0,034 uem/g. La susceptibilité semble donc atteindre une valeur limite: cette valeur est égale à  $1/ND$ , où  $N$  est le facteur de champ démagnétisant (déterminé par la géométrie de l'échantillon) et  $D$  est la densité. Ceci signifie que la susceptibilité vraie,  $\chi_V$ , diverge à la température du pic de  $\chi(T)$ , car

$$\chi_V = \frac{\chi}{1 - ND\chi}$$

La divergence de la susceptibilité vraie, lorsqu'on abaisse la température jusqu'à  $T_M$  indique l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance; il y a une transition brutale à cette température d'ordre,  $T_M$ , appelée aussi température de Curie. Ce comportement est typique d'un alliage ferromagnétique à la température de Curie. En dessous de  $T_M$ , il y a une forte réduction de la susceptibilité mesurée,  $\chi(T)$ .

Ces mesures sont en accord avec des mesures de  $\chi(T)$ , effectuées sur des alliages contenant 2%, 1,2%, 0,8% et 0,6% utilisant une technique de mutuelle inductance en bas champs (50e) et basse fréquence (50 Hz)<sup>(31)</sup>. Tous ces alliages sont ferromagnétiques avec, à  $T_C$ , une

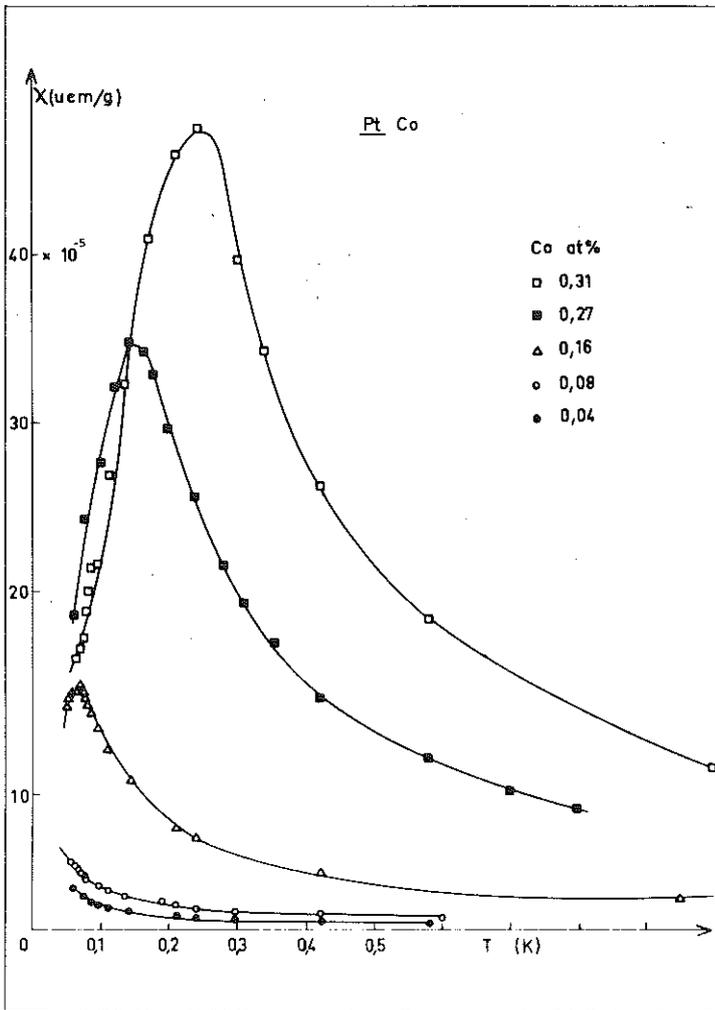
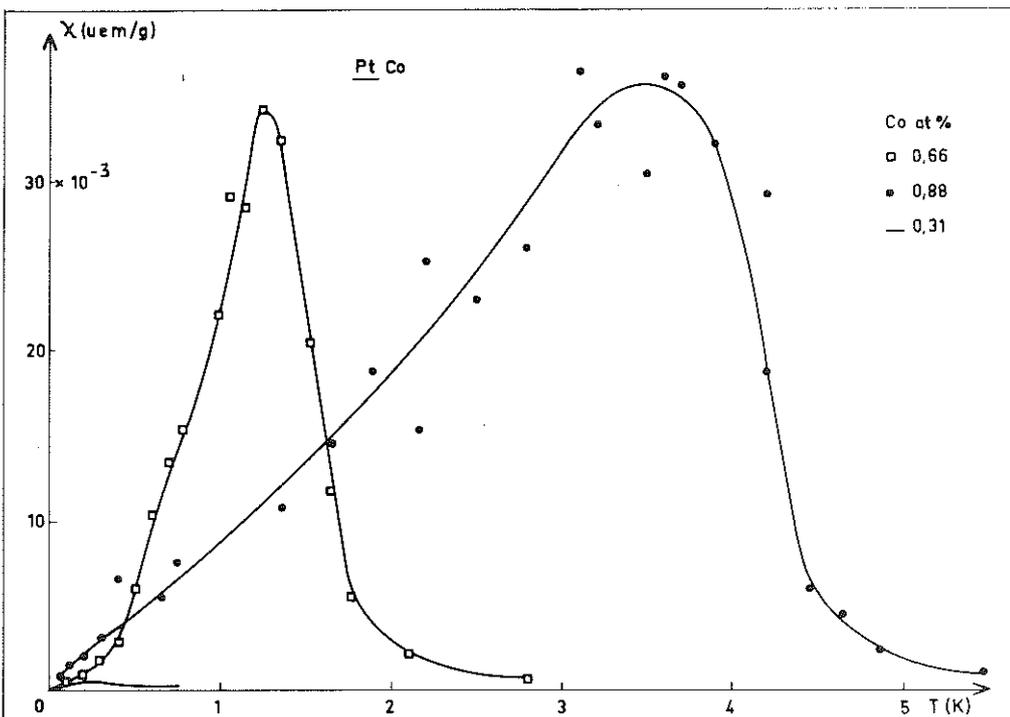


Figure 17 : Variation thermique de la susceptibilité des Pt Co pour  $c \leq 0,31$  % à très basse température, présentant un pic à  $T_M$ .

Figure 18 : Variation thermique de la susceptibilité des Pt Co pour  $c = 0,66$  % et 0,88 % à basse température, présentant un pic à la température  $T_M$ .



valeur maxima de  $\chi(T)$  égale à  $1/ND$ . La réduction de  $\chi(T)$  en dessous de  $T_c$  est aussi observée, réduction d'autant moins grande que la concentration est plus forte. Ainsi pour  $c = 5\%$ , la susceptibilité est presque constante en dessous de  $T_c$  : pour un monocristal sphérique ferromagnétique, on attend une susceptibilité constante en dessous de  $T_0$ .

## II - ANALYSE

Nous avons (chapitre II) divisé l'aimantation  $M(H)$  en une partie magnétique et une partie non magnétique

$$\begin{aligned} M(H) &= M_1(H) c(1-c)^Z + M_2(H) c [1 - (1-c)^Z] \\ &= M_1(H) (c - c_m) + M_2(H) c_m \end{aligned}$$

où  $Z$  est le nombre de sites occupés par des atomes de platine entourant un atome de cobalt isolé (donc non magnétique) et  $c_m$  est la concentration des impuretés magnétiques

$$c_m = c [1 - (1-c)^Z]$$

### 1) Détermination de Z.

Dans 3200 Oe,  $M_2(H)$  semble saturée et  $M_1(H)$  peut être considérée comme une droite. La pente finale dans 3200 Oe des différentes courbes  $\frac{M}{c} = f(H)$  vaut alors  $p = M_1(H) c(1-c)^Z$ . En comparant les pentes finales deux à deux, on obtient des valeurs de  $Z$  comprises entre 160 et 220. Ceci confirme la valeur  $Z = 180$  que nous avons trouvée précédemment (chapitre II) en supposant que  $M_2(H)$  est saturée dans 10 kOe. Il faut noter qu'une valeur  $Z = 230$  a été trouvée par une méthode de moindres carrés, appliquée à une mesure de susceptibilité en fonction de la température effectuée dans  $H = 4,6$  kOe sur un échantillon contenant 0,061% de cobalt (32).

Les mesures d'aimantation ne donnent jamais de valeurs de  $Z$  très inférieures à 180 : Les impuretés presque magnétiques, dont l'existence a été suggérée au chapitre III, ont leur aimantation déjà saturée dans 3 200 Oe : il sera très difficile de séparer leur

contribution de celle des impuretés magnétiques, par mesure d'aimantation  $M(H)$  ou de susceptibilité en fonction de la température.

2) Courbes  $M_1(H)$  et  $M_2(H)$ .

Prenant  $Z = 180$ , nous avons obtenu  $M_1(H)$  (fig.16) ainsi que  $M_2(H)$  (fig.19) en champs faibles.

La courbe  $M_1(H)$  correspond bien à celle trouvée à partir des mesures en champs forts.

Les courbes  $M_2(H)$  se superposent assez bien pour  $c \leq 0,31\%$  avec, cependant, une saturation d'autant plus aisée que  $c$  est plus grande. Lorsque  $c > 0,31\%$ ,  $M_2(H)$  est saturé encore plus rapidement (800 Oe pour 0,88% cobalt). Pour tous les alliages, la saturation est atteinte dans 3200 Oe, confirmant nos observations antérieures (chapitre II): la valeur à saturation est  $M_{2S} = 103$  uem.

Dans le système Cu Fe, J.L. THOLENCE<sup>(13)</sup> a réussi à déceler sur la courbe équivalente à  $M_2(H)$ , correspondant à l'aimantation de paires magnétiques et presque magnétiques, la saturation des paires magnétiques dans 5 kOe à une température de 0.07 K, Les paires presque magnétiques se saturant dans 40 ou 50 kOe. Si des paires presque magnétiques existent dans Pt Co, il faudrait séparer leur contribution, saturée dans 2000 Oe, de celle des paires magnétiques, saturée dans des champs de l'ordre de 200 Oe à très basse température. Ceci semble exclu actuellement.

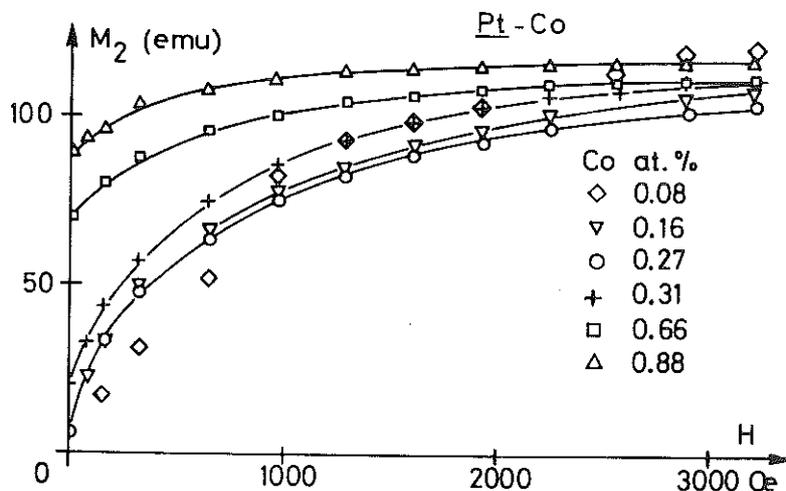


Figure 19 : Variation de l'aimantation des impuretés magnétiques en champs faibles.

### 3) Paires magnétiques : nombre et superparamagnétisme.

La susceptibilité initiale peut s'écrire

$$\chi(T) = \frac{C}{T+\theta} = \frac{(c-c_m)c_1}{T+T_1} + \frac{c_m c_2}{T+T_2} = \chi_1(T)(c-c_m) + c_m \chi_2(T)$$

Au chapitre II, nous avons déterminé C et  $\theta$  (tableau).

#### Haute température.

A température suffisamment élevée par rapport à  $\theta$ ,  $T_1$  et  $T_2$ , on a :

$$C \approx (c - c_m)C_1 + c_m C_2$$

Nous avons tracé  $\frac{C}{c-c_m}$  en fonction de  $\frac{c_m}{c-c_m}$  (fig. 20). Nous obtenons une droite d'ordonnée à l'origine  $C_1 = 1,6 \times 10^{-2}$  uem et de pente  $C_2 = 2,3 \times 10^{-2}$  uem. Nous avons encore, à T constant maintenant,

$$\frac{\chi(T)}{c-c_m} = \chi_1(T) + \frac{c_m}{c-c_m} \chi_2(T)$$

et en traçant  $\frac{\chi(T)}{c-c_m}$  en fonction de  $\frac{c_m}{c-c_m}$ , on obtient  $\chi_1(T)$  et  $\chi_2(T)$ .  $\frac{1}{\chi_1(T)}$  est une droite (figure 5) donnant une constante de Curie  $C_1 = 1,56 \times 10^{-2}$  uem et  $T_1 = 1.6$  K.

Les courbes  $1/\chi_2(T) = f(T)$  sont représentées sur la figure 21. Ce sont des droites parallèles donnant  $C_2 = 2,36 \times 10^{-2}$  uem et des températures  $T_2 = 1,67 \times 10^3$  cm pour  $c \leq 0,31$  %.

A haute température,  $T \geq 10$  K, nous pouvons déterminer la concentration  $n$  et le spin  $S_2$  des porteurs de moments magnétiques qui contribuent à l'aimantation  $c_m M_2(H)$ . Nous écrivons :

$$\left(\frac{N}{M}\right) n 2 S_2 \mu_B = M_2 S c_m = 103 c_m$$

$$\frac{N}{M} n 4 S_2 (S_2 + 1) \frac{\mu_B^2}{3K} = C_2 c_m = 2,36 \times 10^{-2} c_m$$

(N nombre d'Avogadro,  $M$  masse molaire de l'alliage). On trouve alors  $n = 0.44 c_m$  et  $S_2 = 4.1$ . La valeur  $C_1 = 15,6 \times 10^{-3}$  donne pour les impuretés isolées :  $S_1 = 2.0$ .

$S_2$  est le double de  $S_1$ , ce qui justifie l'existence de paires ferromagnétiques à comportement superparamagnétique à haute température.

Basse température :

A basse température, quand on s'approche du maximum de susceptibilité on observe (fig. 21) des déviations importantes à la loi de Curie-Weiss. Nous avons interprété ces déviations dans un modèle de moments géants.

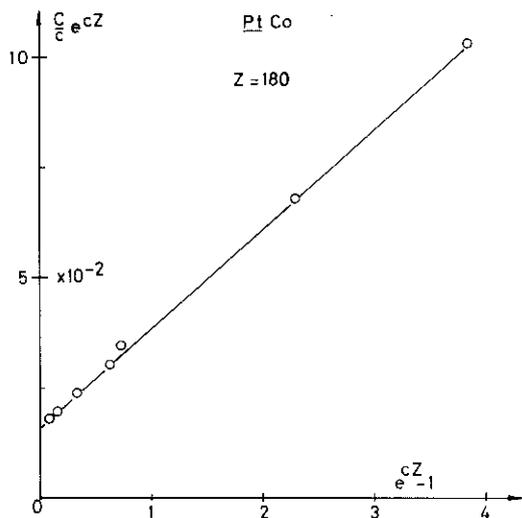


Figure 20 : Détermination des constants de Curie  $C_1$  et  $C_2$

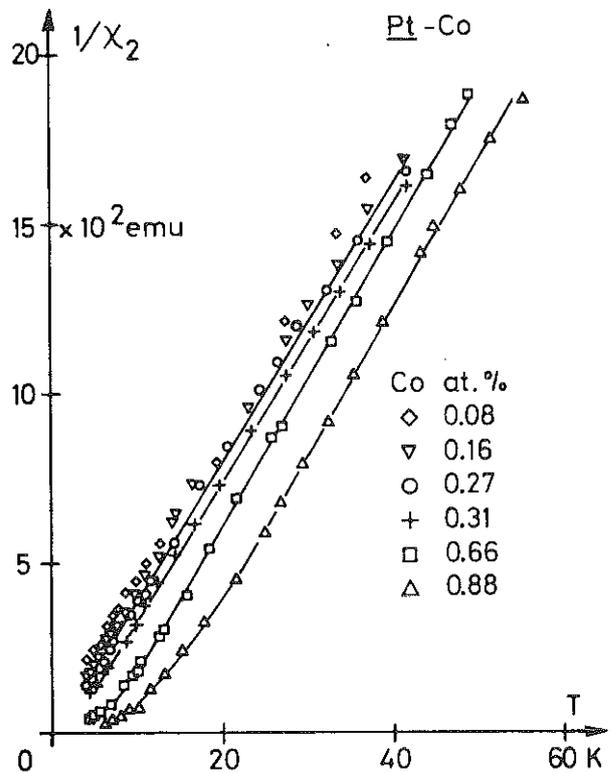


Figure 21 : Variation thermique de la susceptibilité des paires de cobalt à haute température.

Les figures 22 et 23 sont des agrandissements pour

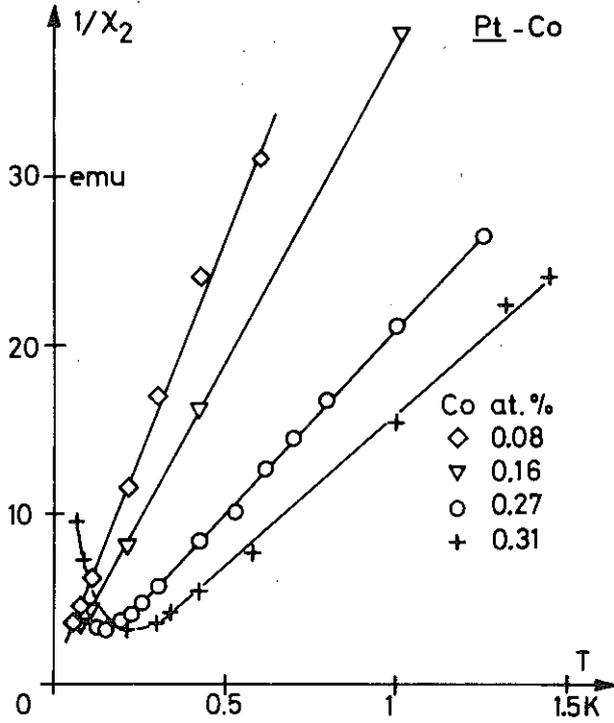


Figure 22 : Variation thermique de la susceptibilité des moments géants juste au-dessus de la température d'ordre  $T_M$  ( $c \leq 0,31$  %).

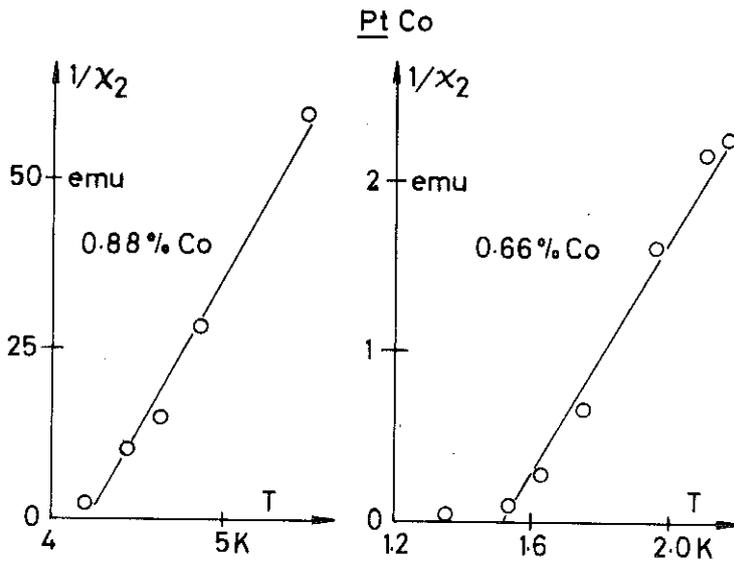


Figure 23 : Variation thermique de la susceptibilité des moments géants, juste au-dessus de la température de Curie  $T_M$  ( $c = 0,66$  % et 0,88 %).

$c \leq 0,31$  % et pour  $c > 0,31$  % du diagramme  $1/\chi_2 = f(T)$  de la figure 21, dans la zone de température proche du maximum de susceptibilité. Nous en avons tiré des nouvelles constantes de Curie  $C_2^1$  et par suite, comme plus haut, de nouveaux nombres  $n^1$  de porteurs de moments magnétiques, avec de nouvelles valeurs de spin  $S_2^1$ , ainsi que de nouvelles températures de Curie paramagnétiques  $T_2^1$ . Ces nouvelles valeurs, valables dans la zone de température juste au-dessus de  $T_M$ , sont condensées dans le tableau ci-dessous.

c at. %	$10^4 c_m$	$C_2^1 (10^{-2} \text{uem})$	$S_2^1$	$\frac{n^1}{c_m}$	$T_2^1$
0.08	1.09	1.92	3.2	0.57	$\sim 0$
0.16	4.15	2.63	4.7	0.38	$\sim 0$
0.27	10.5	4.54	8.8	0.20	0.05
0.31	13.4	5.56	11	0.16	0.1
0.66	46.2	0.25	60	0.03	1.5
0.88	69.8	0.22	60	0.03	4.2

On voit que juste en dessus de la température d'ordre les impuretés ont tendance à se regrouper en groupes superparamagnétiques, plus importants que des paires, à l'intérieur desquels elles sont ferromagnétiquement couplées.

#### 4) Aimantation rémanente.

L'aimantation rémanente  $\sigma_R$  a été mesurée après application d'un champ de 3 200 Oe pour les différents alliages en fonction de la température.

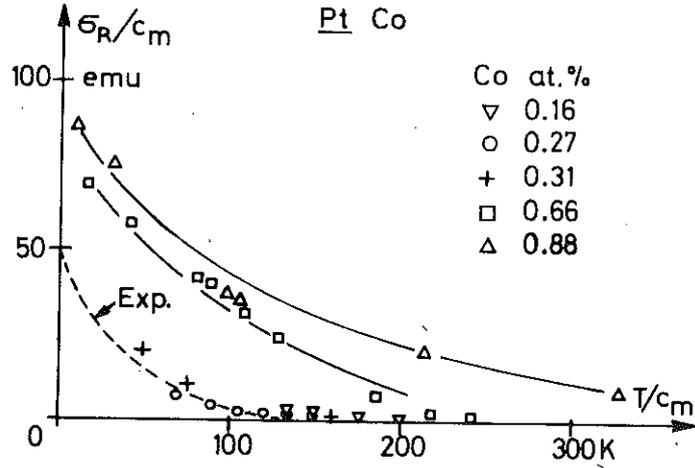


Figure 24 : Aimantation rémanente divisée par la concentration magnétique en fonction de T divisée par cette même concentration. Pour  $c \leq 0,31\%$ , il y a une bonne superposition des courbes à une loi exponentielle.

Sur la figure 24, nous avons reporté

$$\sigma_R/c_m = f(T/c_m)$$

Pour les alliages les plus dilués, il y a une bonne superposition des courbes, qui s'annulent à la température d'ordre  $T_M$ , comme dans un verre de spin, mais ces courbes extrapolées suivant une exponentielle (propriété des verres de spin <sup>(33)</sup>) à  $T = 0$  donnent des valeurs très grandes par rapport à l'aimantation  $M_2(H)$  à saturation.

Pour  $C \geq 0,66\%$  de cobalt, les courbes ne se superposent plus et donnent à  $T = 0$  une valeur quasiment égale à  $M_2(H)$  à saturation.

### III - CONCLUSION

Les mesures en champs faibles se révèlent très fructueuses. Elles permettent de confirmer la valeur  $Z = 180$ , représentant le nombre de sites de la sphère à l'intérieur de laquelle une impureté isolée est non-magnétique. Par suite, l'existence des impuretés presque magnétiques, suggérée par les mesures de chaleur spécifique, semble douteuse ; de toutes façons si de telles impuretés existent, elles seraient très dures à mettre en évidence.

Les mesures en champs faibles ont confirmé les valeurs obtenues pour l'impureté isolée et ont permis de mieux étudier les impuretés de cobalt magnétiques.

D'abord, elles ont montré que l'hypothèse que la courbe  $M_2(H)$  se sature dans moins de 10 000 Oe, faite au chapitre II (détermination de  $Z$ ), était raisonnable : ensuite elles ont confirmé la valeur de l'aimantation à saturation. La susceptibilité des impuretés magnétiques a été étudiée en fonction de la température ; la constante de Curie, obtenue pour ces impuretés, associée à la valeur de l'aimantation à saturation, permet de montrer que, le magnétisme est dû à des paires d'atomes de cobalt ferromagnétiques à comportement superparamagnétique à haute température pour tous les alliages.

Lorsque la température décroît, les impuretés magnétiques s'associent en groupes superparamagnétiques, beaucoup plus considérables que des paires, qui s'ordonnent à une température  $T_M$  :  $T_M$  est proportionnelle à la concentration,  $c_m$ , des impuretés magnétiques aux faibles concentrations. Aux fortes concentrations,  $T_M$  évolue beaucoup plus vite que  $c_m$  et la susceptibilité est limitée par la valeur de l'inverse du champ démagnétisant, signe que le système devient ferromagnétique.

#### IV- DISCUSSION DE LA TRANSITION DU NON-MAGNETISME AU FERROMAGNETISME

---

Le magnétisme résiduel est associé à des impuretés de transition en concentration,  $c_m$ , assez faible dans un milieu métallique. En général, on attend que les propriétés, dans ce type de système, soient celles d'un verre de spins ou verre magnétique (34,35).

##### 1) Propriétés du verre de spin idéal.

J. SOULETIE et R. TOURNIER (36) ont montré que des propriétés très générales des verres de spins sont dues à la décroissance en  $\frac{1}{r^3}$  de l'interaction RKKY et à l'invariance du produit  $cr^3$  ( $c$  : concentration) dans un modèle de dilatation.

a) Ainsi, l'excès de chaleur spécifique  $\Delta C_p = C_{\text{alliage}} - C_{\text{matrice}}$  est représenté par une courbe unique dans le diagramme

$$\frac{\Delta C_p}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$$

$\Delta C_p$  présente un maximum et la température de ce maximum est proportionnelle à la concentration.

En dessous de ce maximum,  $\Delta C_p$  est proportionnelle à  $T$ , à savoir  $\Delta C_p = \gamma_m T$ , et  $\gamma_m$  est indépendant de la concentration.

b) La variation thermique de la susceptibilité initiale présente un maximum à une température,  $T_M$ ; cette température est proportionnelle à  $c$ . Dans un diagramme  $\chi = f\left(\frac{T}{c}\right)$ , une courbe unique doit représenter les résultats expérimentaux.

c) Quand la température tend vers zéro,  $\chi$  tend vers une limite indépendante de la concentration,  $\chi(0)$ .

Le calcul des propriétés d'un verre de spins implique une distribution  $P(H_M, T)$  du champ moléculaire  $H_M$  sur le site de l'impureté, à la température  $T$ . La valeur de la susceptibilité initiale à  $T = 0$  et aux concentrations évanescentes est

$$\chi(0) = 2 Nc\mu P(0,0)$$

pour  $Nc$  impuretés magnétiques de moment  $\mu$ .

La pente du terme linéaire de la chaleur spécifique est

$$\frac{\Delta C_p}{T} = \gamma_m = \frac{\pi^2}{3} \frac{NcP(0,0)}{2\mu} \frac{4S^2}{2S+1} k^2$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

A l'aide de ces deux formules, on détermine une valeur de  $S$ , que l'on peut comparer à celle déduite de la loi de Curie-Weiss à haute température.

d) L'aimantation rémanente saturée  $\sigma_R$  est représentée, elle aussi, par une courbe unique dans un diagramme réduit  $\frac{\sigma_R}{c} = f(T/c)$ ; elle apparaît à la température  $T_M$  du maximum de susceptibilité. A  $T \ll T_M$ , on suppose que le verre de spins se divise spontanément en régions, contenant en moyenne  $n$  impuretés, dont le moment résultant  $M_g$  obéit à une distribution de Gauss ( $M_g^2 = n\mu_0^2$ , où  $\mu_0$  est le moment magnétique individuel). On a

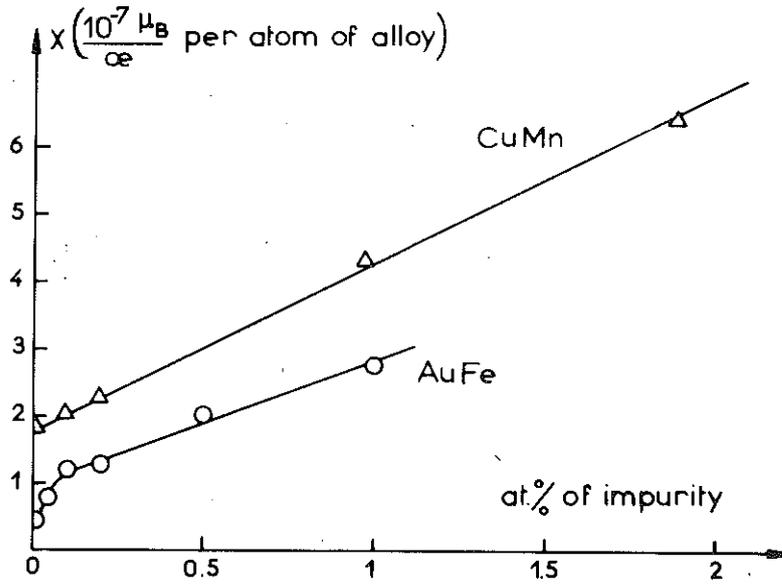
$$n = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_R} \right)^2$$

$\sigma_s$  étant l'aimantation à saturation.

## 2) Le système Pt Co.

Dans Pt Co, certaines propriétés sont en bon accord avec les propriétés d'un verre de spins, tandis que d'autres présentent de fortes déviations à ces mêmes propriétés.

Ainsi, la contribution magnétique à la chaleur spécifique à basse température est bien proportionnelle à  $T$  jusqu'à  $c \approx 3,5$  % avec un  $\gamma_m$  indépendant de  $c_m$  (fig. 10) :



Concentration dependence of the initial susceptibility at  $T/c = 2.15^\circ K$  per at.% Mn for the Cu-Mn system and at  $T/c = 4^\circ K$  per at.% Fe for the Au-Fe system.

Figure 25a : d'après référence 36

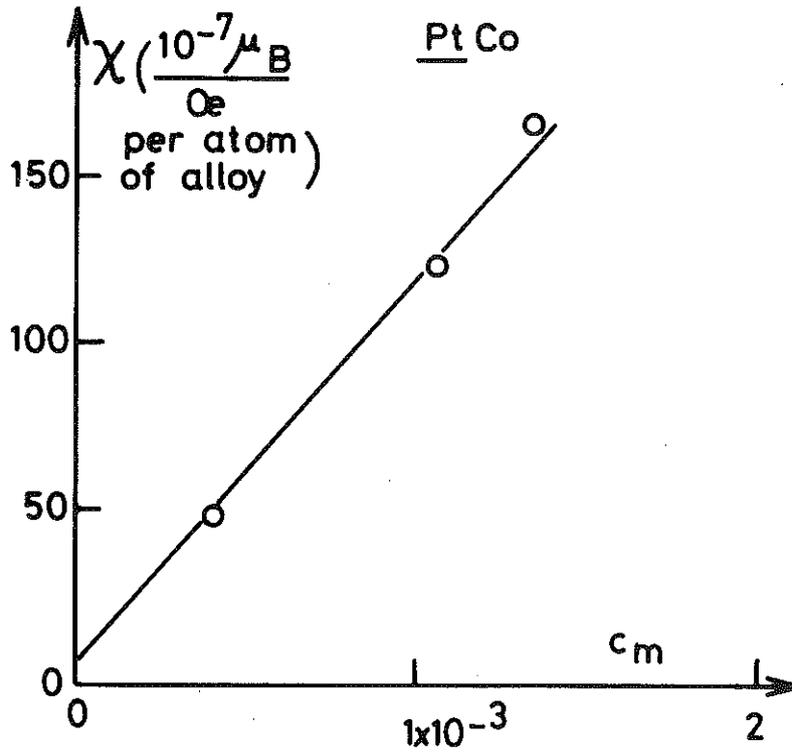


Figure 25b

Variation de  $\chi = \chi_M$  à  $T/c_m = 1,57^\circ K/at\%$  Co magnétique en fonction de  $c_m$  pour le système Pt Co

$$\gamma_m \approx 7 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$$

Par contre, si on trace  $\chi = f(T/c_m)$ ; on n'obtient pas une courbe unique :  $T_M$  est bien proportionnelle à  $c_m$  ( $T_M = 157 c_m$ ), lorsque  $c \leq 0,31 \%$ , mais la valeur de  $\chi$  à  $T_M$  n'est pas indépendante de  $c_m$ ; elle est la somme d'un terme constant

$$\chi(0) = 1,1 \times 10^{-5} \text{ uem/cOe} = 3,84 \times 10^{-7} \mu_B / \text{Oe par atome d'alliage}$$

et d'un terme additionnel proportionnel à  $c_m$  (fig. 25b).

Dans la gamme de concentration  $c \leq 0,31 \%$ , ce dernier terme devient dominant.

Toutefois, à partir de  $\chi(0)$  et de  $\gamma_m$ , on déduit une valeur de  $S = 2,2$  en bon accord avec la valeur tirée des lois de Curie-Weiss à haute température. Enfin, l'aimantation rémanente obéit aux lois d'échelle pour  $c \ll 0,31 \%$ ; elle apparaît à  $T = T_M$  (fig. 24).

Aux fortes concentrations ( $c = 0,66 \%$  et  $0,88 \%$ ), l'aimantation rémanente devient très importante, presque égale à l'aimantation à saturation à  $T = 0$ .

La susceptibilité présente encore des pics, mais d'origine différente des précédents : ces pics de hauteur  $(ND)^{-1}$  ( $N$  facteur de champ démagnétisant,  $D$  densité) proviennent de la divergence de la susceptibilité vraie au passage de la transition ferromagnétique; la température  $T_M$  du maximum de  $\chi(T)$  est alors la température de Curie de l'alliage. De tels pics ont été observés dans  $\text{Cu Ni}^{(37)}$  ou  $\underline{\text{V}} \text{Fe}^{(38)}$ . Dans  $\underline{\text{Au}} \text{Fe}^{(39)}$ , la valeur  $(ND)^{-1}$  est atteinte par la susceptibilité mesurée pour une concentration de  $17 \%$  de fer.

On assiste donc lorsque  $c$  passe de  $0,08\%$  à  $0,88\%$  au passage d'un régime quasiment verre de spins à un régime ferromagnétique avec des grands moments géants de  $120 \mu_B$  composés de 30 atomes de cobalt. En fait, pour  $c \leq 0,31\%$  les propriétés verre de spin sont fortement influencées par la forte tendance au ferromagnétisme de l'alliage : c'est peut-être la raison pour laquelle on observe une si forte aimantation rémanente, ainsi qu'un terme additionnel à  $\chi(0)$  très important.

Il faut noter qu'une forte aimantation rémanente est aussi observée dans un alliage  $\underline{\text{Au}} \text{Fe}_{0,08}^{(40)}$ , de l'ordre de  $1/3$  de l'aimantation à saturation : elle a été attribuée à des effets de ségrégation, car sensible aux traitements thermiques.

On peut établir une comparaison assez étroite entre les systèmes  $\underline{\text{Au}} \text{Fe}$  et  $\underline{\text{Pt}} \text{Co}$ .

<u>Pt Co</u> $c_m = c [1 - (1 - )^2]$		<u>Au Fe</u> $c_m = c_{Fe}$
2 - 5 %	$\chi_M = (ND)^{-1}$ $\chi(T)$ constante à $T < T_M$	20 %
0,5 - 0,7 %	$\chi_M \neq (ND)^{-1}$ $\sigma_R$ grande	8 % - 12 %
0,01 - 0,1 %	$\chi_M = \chi(0) \neq \text{constant} \times cm$ $T_M = \text{constant} \times cm$ $\frac{\sigma_R}{cm} = f(T/cm)$ courbe unique $\sigma_R$ apparait à $T = T_M$	0,2 % - 1 %

Des propriétés analogues sont valables pour les deux systèmes dans des régions de concentrations dans un rapport de l'ordre de 10.

### 3) Discussion.

Nous voulons particulièrement discuter, ici, les déviations aux lois d'échelle de la susceptibilité.

J. SOULETIE et R. TOURNIER<sup>(36)</sup> ont déjà signalé de telles déviations aux lois d'échelles dans Au Fe ou Cu Mn. Dans ce cas, la susceptibilité pouvait s'écrire, pour  $T/c$  constant (figure 25a)

$$\chi = \chi(0) + \alpha c$$

Il n'y avait pas d'explication à ce terme  $\alpha c$  qui est petit dans les zones de concentration du vrai verre de spin, mais devient important aux fortes concentrations.

Les données qu'on présente sur Au Fe et Cu Mn (fig. 25a) montrent que  $\alpha c$  domine complètement  $\chi_0$  pour les concentrations de l'ordre de 2 % et que comme dans Pt Co, la susceptibilité à  $T_M$  est alors quasiment proportionnelle à la concentration en impuretés magnétiques.

Cette variation de  $\chi$  semble assez étroitement liée à la variation du moment effectif juste au-dessus de  $T_M$ . Ainsi pour Cu Mn, le maximum  $\chi_M$  de  $\chi$  est multiplié par 10 entre 1 et 10% de Mn tandis que

$p_{\text{eff}}$  passe de 5 à 11  $\mu_B$  ; dans Au Mn,  $\chi_M$  est multiplié par 5 entre 5 et 10 % de Mn, quand  $p_{\text{eff}}$  varie de 7 à 25  $\mu_B$  ; dans Au Fe,  $\chi_M$  est multiplié par 300 entre 1 et 13 % ; quand  $p_{\text{eff}}$  va de 3,4 à 15  $\mu_B$  <sup>(41,42)</sup>. Le Pt Mn, étudié par E.F. WASSERMANN et J.L. THOLENCE <sup>(43)</sup>, montre les propriétés d'un verre de spins : en particulier,  $\chi = f(T/c)$  est une courbe unique à basses concentrations ( $c \leq 0,5 \%$ ) ; quand  $c$  croît jusqu'à 2,5 %,  $\chi_M$  a tendance à diminuer ; parallèlement, on observe une réduction de la valeur du spin  $S$  de 2,5 à 2,2.

D'autre part, dans tous ces systèmes, comme pour Pt Co, le terme  $\gamma_m$  de la chaleur spécifique reste à peu près constant à ces concentrations.

En conclusion, pour Pt Co, il n'y a non pas un fait nouveau, mais similitude avec d'autres systèmes, pour une propriété encore non expliquée des verres de spins, dans les régions de concentrations fortes. Ces déviations sont observées à des concentrations dix fois plus faibles dans Pt Co que dans Au Fe. C'est ce fait qui donne une direction pour l'explication de ces déviations, somme toute très communes dans tous les verres de spins.

Ce qui caractérise le système Pt Co par rapport à Au Fe, par exemple, c'est que par suite du renforcement d'échange de la matrice, l'interaction n'est pas oscillante dès les premières couches atomiques (RKKY), mais ferromagnétique à relativement longue distance, c'est-à-dire jusqu'à la 9ème couche ( $Z = 180$ ), correspondant à 3 distances interatomiques.

Le modèle de dilatation qui a servi à justifier les lois d'échelle s'applique à toute interaction en  $\frac{\alpha}{r^3}$ , à condition qu'on puisse négliger toute dépendance en  $r$  à l'intérieur de  $\alpha$ .

Dans un verre de spin avec interaction RKKY de la forme

$$\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$$

on peut négliger la dépendance en  $r$  à l'intérieur du cosinus, à condition que l'oscillation de cette fonction soit rapide par rapport aux distances moyennes entre les impuretés les plus proches. Dans ce cas, on considère que le cosinus a pour seul effet de favoriser également toutes les directions de l'espace et il est donc responsable du caractère antiferromagnétique de ces alliages, qui se traduit, en particulier, à basse température, par l'existence d'une susceptibilité finie.

Dans le cas où on aurait une interaction ferromagnétique de la forme  $\frac{\alpha}{r^3}$  où  $\alpha$ , cette fois, est une constante indépendante de  $r$ , on aurait encore des lois d'échelles, mais à basse température, l'ordre serait ferromagnétique, se caractérisant, par une susceptibilité divergente à la température de Curie (limitée par le champ démagnétisant, d'où les pics de susceptibilité).

On conçoit que les lois d'échelle observées dans ce cas sont de nature très différentes de celles observées dans le cas de l'interaction RKKY.

Avec une interaction RKKY réaliste, pour les concentrations telles que la distance moyenne entre les impuretés les plus proches est inférieure à la portée  $\frac{\pi}{2k_F}$  d'une oscillation, le signe de l'interaction est fixé pour les interactions entre voisins proches qui sont les plus déterminantes. Le caractère oscillant, qui se fait sentir à longue distance, peut être négligé. On arrive alors à une situation ferromagnétique, où la susceptibilité diverge, très proche de celle décrite précédemment.

Ce passage d'un état de verre de spin à un état ferromagnétique peut donc s'observer pour des concentrations de l'ordre de  $1/Z$ , où  $Z$  est le nombre de sites que contient la sphère à l'intérieur de laquelle deux impuretés deviennent ferromagnétiques ( $Z = 12$  dans Au Fe,  $Z = 180$  dans Pt Co). Ceci correspond à des concentrations de l'ordre de 10 % dans les alliages Au Fe et à des concentrations environ 10 fois plus faibles dans Pt Co.

On comprend bien alors le facteur de l'ordre de 10 entre les concentrations où on observe les mêmes phénomènes dans Au Fe et Pt Co.

Enfin, la chaleur spécifique est sensible au module de l'interaction : on attend des effets moins spectaculaires que pour l'aimantation, beaucoup plus sensible, à l'orientation relative des spins des impuretés qui s'ordonnent.

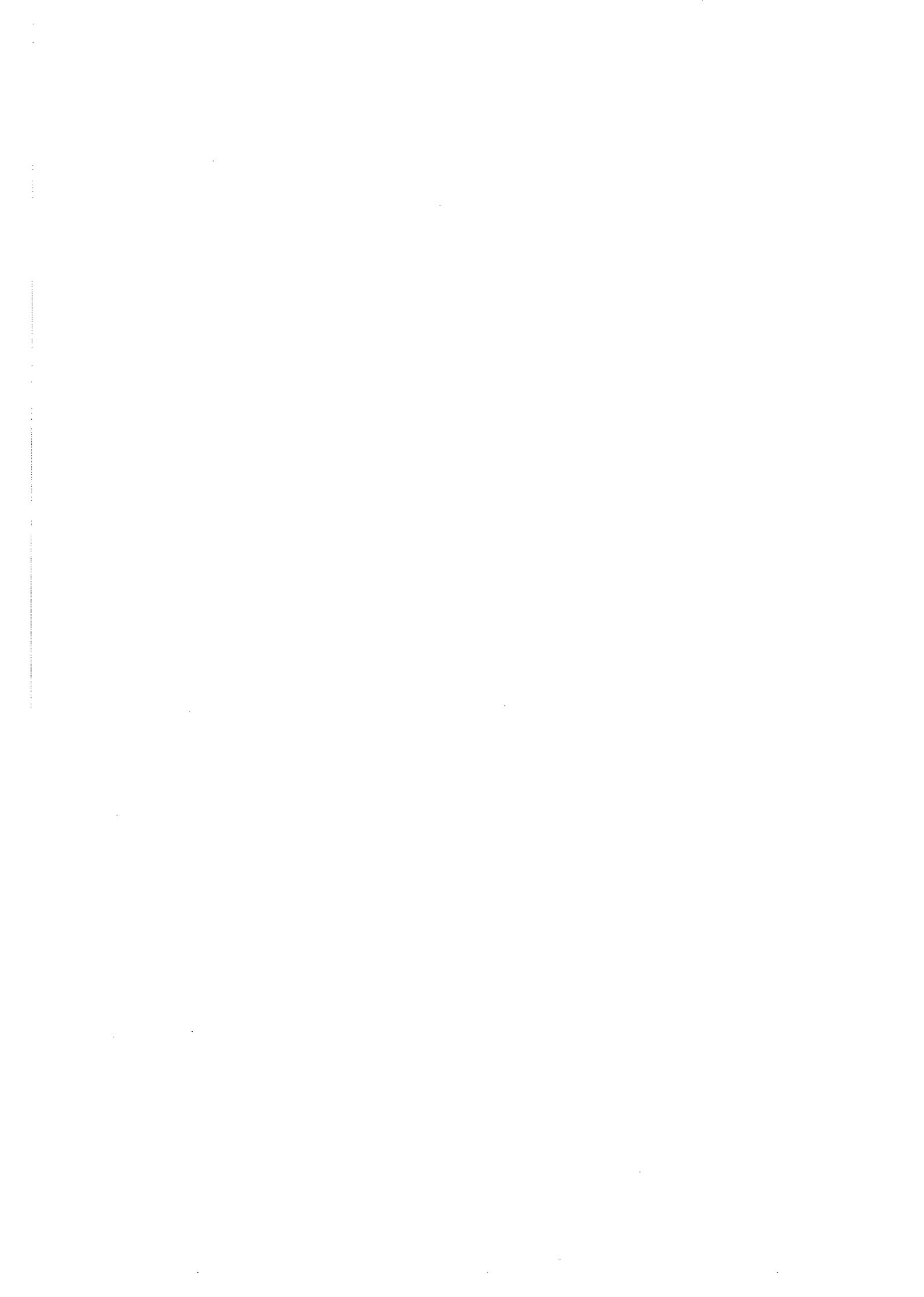
REFERENCES Pt Co

---

- 1 - J. CRANGLE and W.R. SCOTT, J. Appl. Phys. 36, 921 (1965).
- 2 - L.D. GRAHAM and D.S. SCHREIBER, Phys. Rev. Lett. 17, 650 (1966).
- 3 - L.D. GRAHAM and D.S. SCHREIBER, J. Appl. Phys. 39, 963 (1968).
- 4 - L. SCHEN, D.S. SCHREIBER and A.J. ARKO, Phys. Rev. 179, 512 (1969).
- 5 - J.L. GALLOP and I.A. CAMPBELL, Sol. State Comm. 6, 831 (1968).
- 6 - J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970).
- 7 - J.P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24, 313 (1970).
- 8 - E. BOUCAÏ, B. SOULETIE, J. PILON, J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. B3, 3834 (1971).
- 9 - M. ALI, W.D. BREWER, E. KLEIN, A. BENOIT, J. FLOUQUET, O. TAURIAN, J.C. GALLOP, Phys. Rev. B 10, 4659 (1974).
- 10 - P. COSTA-RIBEIRO, Thèse Doctorat d'Etat Grenoble (1973).
- 11 - B. TISSIER, R. TOURNIER, Sol. State Comm. 11, 895 (1972).
- 12 - Présent travail.
- 13 - J.L. THOLENCE, Thèse Doctorat d'Etat, Grenoble (1973).
- 14 - K.H. GOBRECHT and M. SAINT-PAUL, Proceedings of the third International Cryogenic Engineering Conference at Berlin 235 (1970).
- 15 - D. THOULOZE, J. KEYSTON, A. LACAZE, Cryogenics 8, 295 (1968).

- 16 - J.C.G. WHEELER, J. Phys. C 2, 135 (1969).
- 17 - B.M. BOERSTOEL and C. VAN BAARLE, J. Appl. Phys. 41, 1079 (1970).
- 18 - O. BETHOUX, B. CORNUT et M. FERRARI, Revue de Physique Appliquée 5, 865 (1970).
- 19 - S. FONER, R. DOCLO and J.R.E.J. Mc NIFF, J. Appl. Phys. 39, 551 (1968).
- 20 - M. SHIMIZU, A. KATSUKI, J. Phys. Soc. Japan 19, 1135 (1964).
- 21 - J.M. FRANZ and D.J. SELLMYER, A.I.P. Conference Proceedings n° 5, New-York, p 1150 (1972).
- 22 - J.C. GALLOP, Thesis Oxford-Clarendon (1969).
- 23 - A.C. GOSSARD, A.M. PORTIS, M. RUBINSTEIN and R.M. LINDQUIST, Phys. Rev. 138 A, 1415 (1965).
- 24 - S. FONER and E.J. Mc NIFF Jr and R.P. GUERTIN, Physics Letters 31 A, 466 (1970).
- 25 - M. GIBSON and D.E. MOODY, Phys. Letters 30 A, 194 (1969).
- 26 - J.P. REBOUILLAT, Thèse Docteur d'Etat Grenoble (1972).
- 27 - L. DWORIN and A. NARATH, Phys. Rev. Letters 25, 1287 (1970).
- 28 - A.J. FREEMAN and R.E. WATSON, in Magnetism, vol. 11A, edited by G.T. RADO and H. SUHL, Academic Press Inc. N.Y. 1965.
- 29 - B. CAROLI, P. LEDERER and D. SAINT-JAMES, Phys. Rev. Letters 23, 700 (1969).
- 30 - Le DANG KHOI, P. VEILLET, I.A. CAMPBELL, J. Phys. F6, L 197 (1976).
- 31 - K.V. RAO, O. RAPP, Ch. JOHANNESSON, J.L. BUDNICK, J.J. BURCH, V. CANNELLA, A.I.P. Conference Proceedings on Magnetism and Magnetic Materials (21st Conference, Philadelphia) 29, 346 (1975).

- 32 - B.A. SWALLOW, Gwyn WILLIAMS, A.D.C. GRASSIE, Phys. Rev. B 11, 337 (1975).
- 33 - F. HOLTZBERG, J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, to be published in Conference on Amorphous Magnetism, Troy (Août 1977).
- 34 - A. BLANDIN and J. FRIEDEL, J. Phys. et Radium 20, 160 (1959).
- 35 - P.W. ANDERSON, Mat. Res. Bull. 5, 549 (1970).
- 36 - J. SOULETIE and R. TOURNIER, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969).
- 37 - H. CLAUS, Phys. Letters 51 A, 283 (1975).
- 38 - H. CLAUS, J.A. MYDOSH, Sol. State Comm. 14, 209 (1974).
- 39 - V. CANNELLA, J.A. MYDOSH, Phys. Rev. B6, 4220 (1972).
- 40 - R. TOURNIER, Thèse Doctorat d'Etat Grenoble (1965).
- 41 - CANNELLA V., Proceedings of the International Symposium on Amorphous Magnetism (edited by H.D. HOOPER and A.M. DE GRAAF) p 195 (1973).
- 42 - J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, J. de Phys. C4, 229 (1974).
- 43 - E. F. WASSERMANN, J.L. THOLENCE, A.I.P. Conference Proceedings on Magnetism and Magnetic Materials (21st Conference Philadelphia 29, 237 (1975).



DISAPPEARANCE OF GIANT MAGNETIC MOMENTS IN DILUTE Pt-Co ALLOYS  
RESIDUAL MAGNETISM

B. Tissier et R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., B.P. 166, Centre de Tri 38 042,  
Grenoble-Cedex, France

(Received 4 July 1972 by E.F. Bertaut)

The disappearance of the giant moment of cobalt ( $\mu = 3.6 \mu_B$ ) diluted in platinum has been observed below  $T_{kf} = 1.6$  K; the magnetization of the isolated impurity has been obtained and compared to the hyperfine field of cobalt deduced from Gallop's results of nuclear orientation. The residual magnetism of Pt-Co created by the interactions has been studied; the properties are very similar to the Cu-Fe properties.

THE MAGNETISM of all 3d impurities diluted in noble metals seems to disappear at very low temperatures and for very low concentrations. A residual magnetic ordering is observed well below the critical temperature  $T_{kf}$  (Kondo or fluctuation temperature). This ordering is due to the existence of a small fraction of impurities carrying a magnetic moment created by the interactions with their nearest-neighbour impurities. For high critical temperatures, this effect is produced by an accumulation of impurities in the first-neighbour positions. For low critical temperatures, the effect is produced by weaker interactions between impurities within a certain critical distance.

This residual magnetism is characterized by an ordering temperature,  $T_{rk}$  corresponding to Ruderman-Kittel interactions between these groups of magnetic impurities. In Au-Co alloys,<sup>1</sup>  $T_{rk}$  has been observed at a temperature  $10^4$  times smaller than the critical temperature ( $T_{kf} = 250$  K). In Cu-Fe alloys,<sup>2</sup> the magnetic ordering is due to pairs of iron atoms within a distance of the order of 11 Å; the ordering temperature varies as  $c^2$  and has been observed at temperatures  $10^3$  times smaller than the critical temperatures ( $T_{kf} = 29$  K).

Thus, below  $T_{kf}$ , a dilute alloy of a 3d metal is a mixture of magnetic and non-magnetic impurities.

Here, we are interested by the disappearance of magnetism of 3d impurities in a transition metal. The Pt-Co system shows the phenomena of giant moments ( $\mu = 3.6 \mu_B$ ), because the platinum is a nearly magnetic matrix.<sup>3</sup> The cobalt impurities have a resistivity behaviour which is identical to nickel in palladium; thus this alloy seems to belong to the local-spin-fluctuations family. It is interesting to test whether the magnetism disappears under the same conditions as for the Cu-Fe system and whether the maximum value of the moment can be obtained from the interactions between the impurities.

Nuclear orientation studies<sup>4</sup> have shown that the cobalt atom in platinum would have a critical temperature  $T_{kf} = 1.6$  K. We want to compare these results with our magnetization values to establish whether there is a good proportionality between the one-impurity effects which can be deduced from the two experiments.

Table 1.  $c$  is the atomic concentration;  $\theta$  is the paramagnetic Curie temperature;  $T_{rk}$  is the temperature of the maximum of the initial susceptibility.  $\mu_{eff}$  is the effective moment in Bohr magnetons deduced from the Curie constant  $C$  per gram of alloy.  $S$  is the spin deduced from  $C$

$c$ % at.	$\theta$ (K)	$T_{rk}$ (K)	$C_{(emu)} \cdot 10^5$	$\mu_{eff} (\mu_B)$	$S$
0.0414	-1.6		0.689	5.11	2.10
0.0807	-1.45		1.36	5.14	2.12
0.163	-1	0.065	2.92	5.3	2.19
0.271	0	0.14	5.02	5.38	2.24
0.312	0.6	0.22	6.13	5.56	2.32
0.662	5.15	$1 \pm 0.1$	13.65	5.68	2.38
0.878	10.2		18.65	5.78	2.43

We have measured the magnetization, by an extraction method, of 8 Pt-Co samples between 0.05 and 55 K in fields up to 60 koe. Two apparatuses<sup>5</sup> of the same type have been used; the first uses a copper coil for the very low fields ( $H < 3$  koe) to measure the initial susceptibility; the second uses a superconductive coil for the high field measurements. In the two cases the very low temperatures are obtained by adiabatic demagnetization and the highest temperatures by heating the copper sample holder. The samples were prepared in a vacuum induction furnace, where the melting is followed by direct casting in a water-cooled mould.<sup>6</sup> The contamination by magnetic impurities during melting is smaller than 2 ppm of iron. The concentrations of cobalt are determined by absorption spectroscopy with an error of 3 per cent (Table 1).

The large magnetization due to the platinum has to be subtracted from the total magnetization to obtain the cobalt contribution. We do not subtract the value found in the literature. To obtain the best precision, we use the magnetization of a platinum sample that we have measured on the same apparatus. Our platinum contains a very low level of magnetic impurities (1 ppm of iron); we obtain  $\chi_{Pt} = 1.082 \times 10^{-6}$  e.m.u./g in good agreement with Foner's measurements.<sup>7</sup> In Fig. 1, the magnetization per cobalt atom has been plotted vs. field for all the examples at 0.06 K. In the high fields, the curves  $M/c = f(H)$  are nearly the same, because each impurity has nearly attained its maximum moment. In the low fields, the curves are well separated; thus the magnetization is not

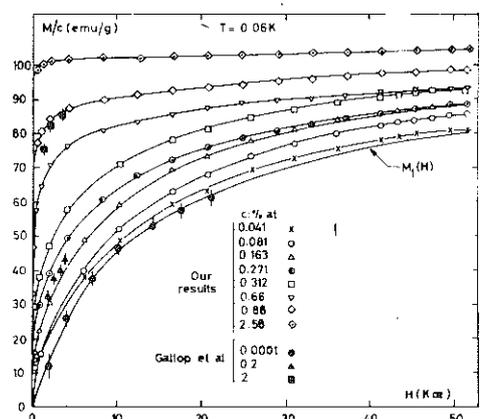


FIG. 1. The magnetization over the concentration at  $T = 0.06$  K and the magnetization  $M_1$  of isolated impurities are plotted vs. the external field.  $M_1(H)$  is obtained by extrapolation of the straight lines at  $x = 0$  as indicated in Fig. 2. The 0.04% curve is very near  $M_1(H)$  indicating that the interaction effects are not still important. The Gallop curves of the hyperfine field vs. the external field near  $T = 0$  K and  $M_1(H)$  are superposed by a constant of proportionality of 60 koe per Bohr magneton.

proportional to  $c$ : interaction effects take place. We also observe a ferromagnetic behaviour at high concentrations and a relative difficulty in magnetizing the low concentrations. The small differences between the curves of 0.04, 0.08, 0.16 per cent alloys are signs of the one-impurity effects.

We separate the magnetization  $M$  into two terms:  $M_1(H)$  due to isolated impurities and  $M_2(H)$  due to the all others. An impurity is isolated if it has no neighbour inside a sphere containing  $Z$  sites around it, then

$$M(H) = M_1(H) c (1 - c)^Z + M_2(H) [1 - (1 - c)^Z]$$

We don't use the same analysis as in Cu-Fe alloys, because the concentration here is not low enough. The model is a rough approximation. To determine  $Z$ , we consider that  $M_1(H)$  and  $M_2(H)$  do not depend of the concentration. In a given field and a fixed temperature, we write:

$$y = \frac{M(H) e^{cZ}}{c} = M_1(H) + M_2(H) (e^{cZ} - 1)$$

We plot  $y$  vs.  $x = e^{cZ} - 1$  for different values of  $Z$ .  $y(x)$  is a straight line for each  $Z$ . We choose the value  $Z = 180$  for which the straight lines are parallel for different high fields ( $H > 2$  koe) (Fig. 2). This choice means that  $M_2(H)$  attains its saturation value in a field smaller than 2 koe at 0.06 K. This is a reasonable assumption for magnetic impurities and is in agreement with the behaviour of pairs in Cu-Fe. The saturation value is exactly equal to  $3.6 \mu_B$ , which is the maximal value of the saturation magnetization of cobalt in platinum evaluated in the region where nearly all cobalt impurities are magnetic ( $c = 5.1\%$ ,<sup>3</sup>  $c = 2.58\%$ , Fig. 1).

Nuclear orientation measurements have been performed for extremely diluted alloys (0.0001%) by Gallop.<sup>8</sup> The presence of 20 ppm of iron has no effect on the properties of cobalt atoms, because the ordering temperature of iron impurities is  $10^2$  times smaller than the critical temperature  $T_{kf} = 1.6$  K. The curve  $M_1(H)$  can be superimposed perfectly on the curve of the hyperfine field vs.  $H$  with a proportionality constant of 60 koe per Bohr magneton  $\mu_B$ . We have also plotted on Fig. 1 the curves for  $c = 0.2$  and 2 per cent with the same constant of proportionality. The agreement with magnetization is very good for 0.2, but less good for 2 per cent. We determine, from this constant, the hyperfine field at saturation ( $\mu = 3.6 \mu_B$ ) to be  $H_{hf} = 216$  koe.

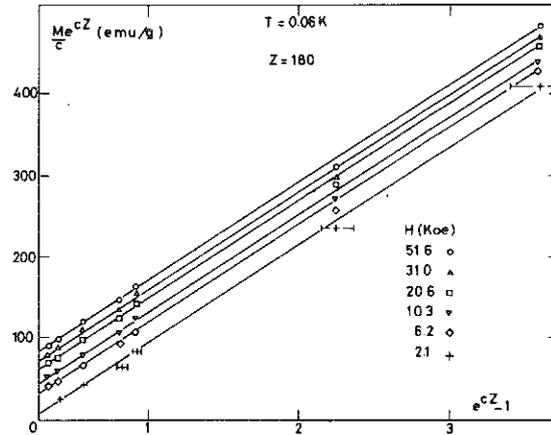


FIG. 2. The quantity  $y = (M/c)e^{cZ}$  is plotted vs.  $x = e^{cZ} - 1$  for  $Z = 180$  and for different fields; parallel straight lines  $y(x)$  are obtained. Their extrapolation at  $x = 0$  gives  $M_1(H)$  due to isolated atoms and their slope is  $M_2(H)$ . For  $Z \neq 180$  we obtain straight lines which are not parallel.

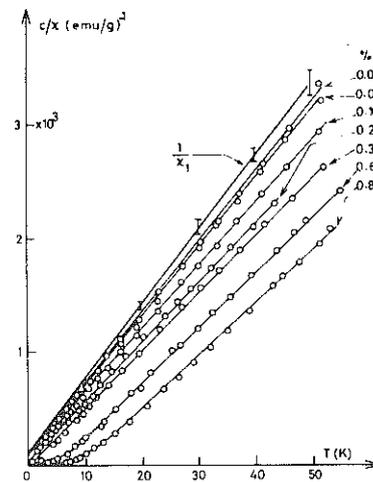


FIG. 3. The inverse of the initial susceptibility multiplied by  $c$  is plotted vs.  $T$ . The initial susceptibility  $1/\chi_1$  of the isolated impurities is the limit of  $1/\chi_j(T)$  when  $c$  tends to zero.

In Fig. 3 we have plotted  $c/\chi$  vs. temperature and  $1/\chi_1$  which is the limit of  $c/\chi$  when  $c$  goes to zero;  $\chi_1$  is the susceptibility of one isolated

impurity. All these curves are linear at high temperatures ( $2 < T < 50$  K). Thus

$$X = \frac{C}{T - \theta} = \frac{Nc4\mu_B^2 S(S+1)}{3k(T - \theta)}$$

The  $\theta$ ,  $C$  and  $S$  values are given in the table.  $\theta$  varies linearly with the concentration in magnetic impurities  $c(1 - e^{-cZ})$ :

$$\theta = -T_{kf} + 1.67 \times 10^3 \times c(1 - e^{-cZ})$$

$T_{kf} = 1.65 \pm 0.15$  K is the critical temperature of isolated impurities which is in very good agreement with Gallop's result. The  $c/\chi$  laws deviate from the linearity at the low temperatures due to ordering. The ordering temperature can be determined from the maximum of the initial susceptibility. Four ordering temperatures,  $T_N$ , have been determined (Table 1) and they follow the law

$$T_N = 1.9 \times 10^2 c(1 - e^{-190c})$$

This can also be approximated by a  $c^2$  variation  $T_N = 2.18 \cdot 10^4 c^2$ , for  $c \leq 0.3$  per cent.

In conclusion we confirm that the critical temperature for the disappearance of giant moments of cobalt in platinum is  $T_{kf} = 1.65$  K. The hyperfine field, measured by nuclear orientation techniques in different external fields, is proportional to the magnetization per cobalt atom in the same field at the same temperature. This type of alloy will allow the specific heat anomaly around  $T_{kf}$  to be studied extensively. The residual magnetism can be described as for the Cu-Fe system; pairs within a critical distance are magnetic and lead to an ordering temperature varying as  $c^2$ . The magnetic moments, which are a consequence of the interactions, seem to attain their maximum value. Nuclear specific heat measurements are necessary, firstly to confirm the number of magnetic impurities, secondly to determine that the moment attains discontinuously its maximum value and thirdly to find if antiferromagnetic pairs exist.

*Acknowledgements* — We thank Dr. Gallop for communicating his results on nuclear orientation prior to publication.

#### REFERENCES

1. BOUCAI E., LECOANET B., PILON J., THOLENCE J.L. and TOURNIER R., *Phys. Rev.* **B3**, 3834 (1971).
2. THOLENCE J.L. and TOURNIER R., *Phys. Rev. Lett.* **25**, 867 (1970).
3. CRANGLE J. and SCOTT W.R., *J. appl. Phys.* **36**, 921 (1965).
4. GALLOP J.C. and CAMPBELL I.A., *Solid State Commun.* **6**, 831 (1968).
5. THOLENCE J.L. and TISSIER B., to be published.
6. BETHOUX O., CORNUT B. and FERRARI M., *Revue de Physique Appliquée* **5**, 865 (1970).
7. FONER S., DOCLO R. and MC NIFF JR. E.J., *J. appl. Phys.* **39**, 551 (1968).
8. GALLOP J.C., Thesis, Oxford-Clarendon (1969).

La disparition du moment géant du cobalt ( $\mu = 3.6 \mu_B$ ) dans le platine a été observée en-dessous de  $T_{kf} = 1.6$  K. L'aimantation de l'impureté isolée a été séparée de celle de l'alliage et comparée au champ hyperfin du cobalt déduit des résultats antérieurs d'orientation nucléaire. Le magnétisme résiduel créé par des interactions entre impuretés est analogue à celui de l'alliage Cu-Fe.

TROISIEME PARTIE

---

ETUDE DE LA PREPRECIPITATION DU COBALT DANS LE CUIVRE

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

Le modèle du magnétisme dépendant de l'environnement apparaît très efficace pour décrire les propriétés magnétiques d'alliages dilués (Pt Co<sup>(1)</sup>, Cu Fe<sup>(2)</sup>, Au Co<sup>(3)</sup> ...) ou concentrés (Cu Ni<sup>(4)</sup>, Cu Ni Fe<sup>(5)</sup> ...).

Dans ce modèle, l'apparition de moments sur les impuretés magnétiques se fait par interactions entre impuretés à plus ou moins longue distance, et en l'absence d'autres données, on suppose une répartition statistique des atomes à l'intérieur de l'alliage. Logiquement, nous avons toujours cherché à nous placer dans les meilleures conditions pour la statistique par le choix de systèmes bien solubles et par le soin apporté à la préparation des alliages.

Le même modèle permet d'expliquer les énormes effets associés à la précipitation dans les alliages, le regroupement des impuretés magnétiques faisant apparaître de nouveaux moments magnétiques et accroissant l'aimantation de l'alliage.

Cependant, certains auteurs<sup>(6)</sup> remettent en cause l'hypothèse de désordre statistique et cherchent à expliquer les propriétés magnétiques dans tous les systèmes, même bien solubles, en multipliant les paramètres afin de tenir compte des précipités de toute taille.

Il est important de s'interroger sur le bien-fondé de ces arguments, surtout dans le cas du système Cu Co, connu pour être peu soluble.

Nous allons montrer que dans ce système, il est finalement utile de faire appel à des probabilités légèrement différentes de la statistique pour expliquer les propriétés magnétiques. Cependant nos mesures nous permettront de définir les paramètres caractérisant l'alliage parfait ; il nous sera donc possible de mesurer les écarts même infimes des alliages réels à la solution idéale.

Les mesures magnétiques apparaissent alors comme un outil très puissant pour étudier l'évolution de ces écarts dans les premiers stades de la précipitation d'un alliage.

La préprécipitation correspond aux premiers stades de la décomposition d'une solution solide en déséquilibre, l'état stable final

étant défini par la présence de deux phases : la solution solide correspondant à la matrice appauvrie et le précipité d'équilibre. Les différentes étapes de la décomposition totale sont la plupart du temps schématisées de la manière suivante :

solution solide sursaturée → zones de Guinier-Preston →  
précipités intermédiaires → précipités d'équilibre

Les zones de G.P.<sup>(7)</sup> correspondent au premier stade de la décomposition d'une solution solide sursaturée. Les propriétés mécaniques de l'alliage (dureté, limite élastique) augmentent rapidement et passent par un maximum au début du grossissement des zones. Les mesures de résistance électrique sont également un moyen très sensible pour suivre les premiers stades : Les courbes de résistivité en fonction du temps passent par un maximum, lorsque la solution solide commence à se décomposer. En microscopie électronique, les zones de Guinier-Preston sont responsables de figures "en grain de café" tout à fait caractéristiques (photo : Cu Co<sub>0.03</sub> après 48 h de recuit à 600°C).

C'est à la compréhension du tout début de la formation des zones, que notre technique va nous permettre d'apporter une contribution. La précision de nos mesures magnétiques, et l'analyse que nous en faisons, nous permettent en effet de dénombrer les atomes isolés, les atomes en groupes de deux, de trois ou plus dans des solutions solides même parfaitement désordonnées et de suivre l'évolution de ces quantités en fonction des traitements thermiques.

Notre étude se divise en trois chapitres.

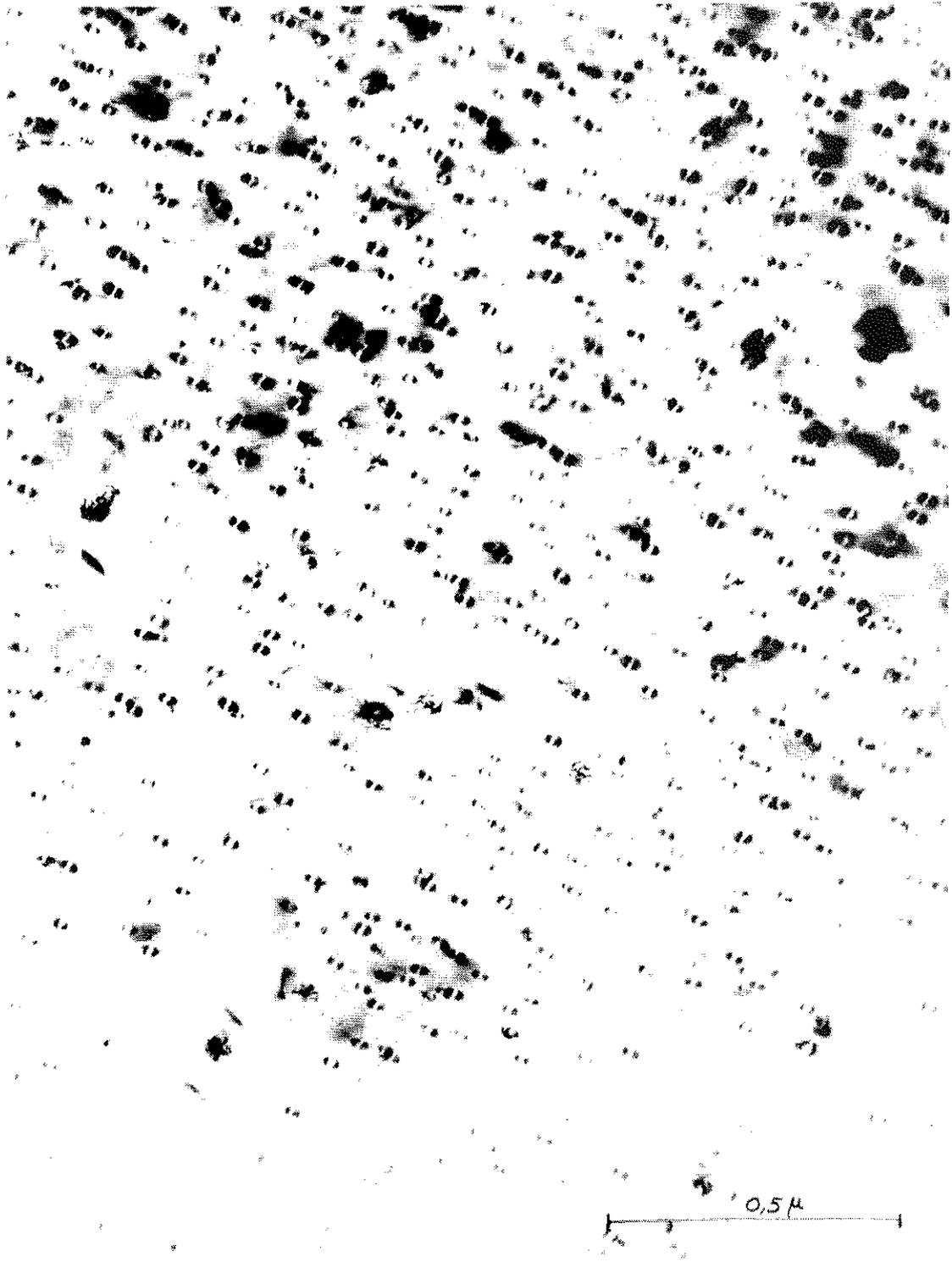
## I - DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISANT LA SOLUTION SOLIDE IDEALE

---

### DE Cu Co

Tout d'abord, nous reprenons l'étude détaillée de la solution solide de Cu Co. L'alliage Cu Co est un des premiers auquel le modèle d'environnement local a été appliqué<sup>(8)</sup>. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- une impureté de cobalt dans le cuivre (ou dans l'or<sup>(3)</sup>) ne porte pas de moment localisé à basse température. Elle a alors une susceptibilité



Zones de Guinier-Preston au microscope électronique dans un alliage  
Cu Co 0,0275.

presque indépendante de la température,

- une paire d'atomes de cobalt premiers voisins est beaucoup plus proche du magnétisme et a une susceptibilité plus de 20 fois supérieure à celle de l'atome isolé, en dessous d'une température caractéristique de quelques dizaines de degrés Kelvin,

- chaque atome inclus dans un groupe de trois atomes proches voisins ou plus porte un moment magnétique facile à saturer ; la susceptibilité suit une loi de Curie.

Dans cette première étude, effectuée sur des alliages relativement concentrés, et contrairement à ce qui est le cas dans la plupart des systèmes (en particulier dans Au Co), les nombres de paires ou de groupes de trois apparaissent plus grands que dans le cas statistique, dans la mesure où on veut conserver à chaque atome de cobalt le même moment que dans le cobalt massif : ces faits soulèvent le problème de la précipitation.

Nous avons donc effectué notre étude sur des alliages plus dilués pour deux raisons : obtenir une meilleure solution solide, éviter que les propriétés magnétiques de chaque entité ne soient modifiées par interaction avec d'autres entités éloignées. Le mode de préparation (four à induction) des échantillons mesurés est celui employé habituellement pour les bonnes solutions solides.

Les mesures magnétiques nous permettent de déterminer tous les paramètres, intervenant dans le modèle utilisé ; connaissant les contributions à la susceptibilité ou à l'aimantation des diverses entités (isolés, paires, triplets), nous pouvons déterminer les écarts à la solution idéale des échantillons étudiés. Les écarts observés prouvent que le mode de préparation habituel ne donne pas une solution solide parfaite dans le cas des Cu Co.

## II - RECHERCHE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE DONNANT LA SOLUTION SOLIDE IDEALE

Nous avons donc été amenés à rechercher un traitement thermique donnant une meilleure solution solide. Dans ce but, nous sommes inspirés d'études métallurgiques effectuées par JUNQUA<sup>(9)</sup> et DELAFOND<sup>(10)</sup>.

Le traitement classique en vue d'obtenir une solution solide se fait en deux étapes :

- 1) recuit à haute température en vue d'homogénéiser la solution
- 2) abaissement de la température à une température légèrement supérieure à la température limite de solubilité, recuit à cette température et trempé.

De tels traitements thermiques n'ont pas amélioré de façon notable la solution solide.

Nous avons montré, par contre, que la répétition de la seconde étape du recuit, effectuée en partant de la température ordinaire, était efficace et nous rapprochait considérablement de la solution solide idéale.

### III - ETUDE DE LA PREPRECIPITATION

En dernier lieu, nous étudions le processus et la cinétique de la précipitation, depuis l'état bien désordonné jusqu'à la précipitation complète, d'un alliage dilué, subissant des recuits favorisant le regroupement des atomes en amas.

Nous étudions aussi la précipitation sur des alliages plus concentrés qui présentent une phase précipitée, même après trempé depuis les plus hautes températures.

## C H A P I T R E I

---

### ECHANTILLONS

Les échantillons de Cu Co ont été préparés au four à induction ; après fusion sous vide, durant laquelle les métaux en semi-lévitiation sont brassés énergiquement, l'alliage est coulé dans une lingotière refroidie à l'eau<sup>(11)</sup>. Cette méthode permet une trempe rapide de l'alliage, une bonne homogénéisation et une pollution minimale. En attribuant toute la contamination à des impuretés de fer, nos mesures magnétiques ont montré qu'elle est, la plupart du temps, inférieure à 4 ppm. Cette méthode est celle utilisée pour presque tous les échantillons fabriqués au laboratoire : elle s'est révélée efficace pour la préparation de solutions solides comme Pt Co, dans laquelle le cobalt est bien soluble dans le platine, mais aussi pour les Cu Ni concentrés, où il y a des problèmes de ségrégation : dans ce dernier (Première partie), les mesures magnétiques ont permis de voir que les alliages ainsi obtenus étaient en aussi bonne solution solide que ceux obtenus par d'autres auteurs<sup>(6)</sup> prenant de grandes précautions métallurgiques : homogénéisation par un recuit à haute température, trempe, travail à froid, nouveau recuit et trempe.

Dans le cas du système Cu Co, une telle méthode de préparation se montrera, cependant, insuffisante pour donner une solution solide parfaitement désordonnée. Des recuits seront nécessaires.

#### I - DIFFICULTES PARTICULIERES AU SYSTEME Cu Co

##### 1) Analyse des échantillons.

L'analyse en concentration des échantillons est extrêmement importante, car nous devons étudier et séparer les différentes contributions à l'aimantation ou à la susceptibilité, variant comme  $c$ ,  $c^2$  ou  $c^3$ .

Deux séries d'échantillons ont été préparées, la première à partir de poudre de cobalt et de cuivre, la seconde à partir de fils de cobalt et de cuivre préalablement dégazé.

L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique a été réalisée, dans tous les cas, sur un quartier découpé dans l'échantillon; la résistivité,  $\rho$ , à 4.2 K des échantillons a été mesurée (voir tableau I) sur les alliages bruts de coulée.

TABLEAU I

Préparation	$c_{nom}$ ‰ at	$c_{an}$ ‰ at	$c$ ‰ at	$\rho$ ( $\mu\Omega cm$ )
1ère série	2.027	2.059	1.86	1.152
	2.998	3.068	2.78	1.771
	4.010	3.901	3.54	2.160
	5.038	5.126	4.62	2.767
2ème série	1.007	1.117	1.12	0.6405
	2.004	2.059	2.06	1.335
	2.983	3.061	3.06	1.892
	3.988	4.139	4.14	2.367
	5.008	5.030	5.03	3.081

Nous avons porté la résistivité  $\rho$  en fonction de la concentration analysée,  $c_{an}$ , dans la fig. 1a et 1b pour la première et la deuxième série respectivement. Pour la deuxième série, on retrouve bien  $6,1 \mu\Omega\text{cm}$  par atome de cobalt comme CHRISTENSON et al. (12) et LOEGEL (13).

Pour la première série, nous trouvons  $\rho = 5,52 \mu\Omega\text{cm/at \%}$ ; l'écart  $\frac{6,1 - 5,52}{6,1} = 10 \%$  observé entre la première série et la seconde a été attribué à une possible oxydation de 10 % des atomes de cobalt, non détectée par analyse chimique. C'est d'ailleurs ce qui nous avait déterminé, pour la deuxième série, à utiliser du cobalt en fils et à dégazer le cuivre (la bonne valeur obtenue pour la résistivité, dans ce cas, semble confirmer que nous avons eu raison).

Nous avons finalement retenu comme valeurs de la concentration  $c$  les valeurs  $c_{an}$  pour les échantillons de la deuxième série et  $0,9 c_{an}$  pour la première (afin de tenir compte de l'oxydation de 10 % du cobalt).

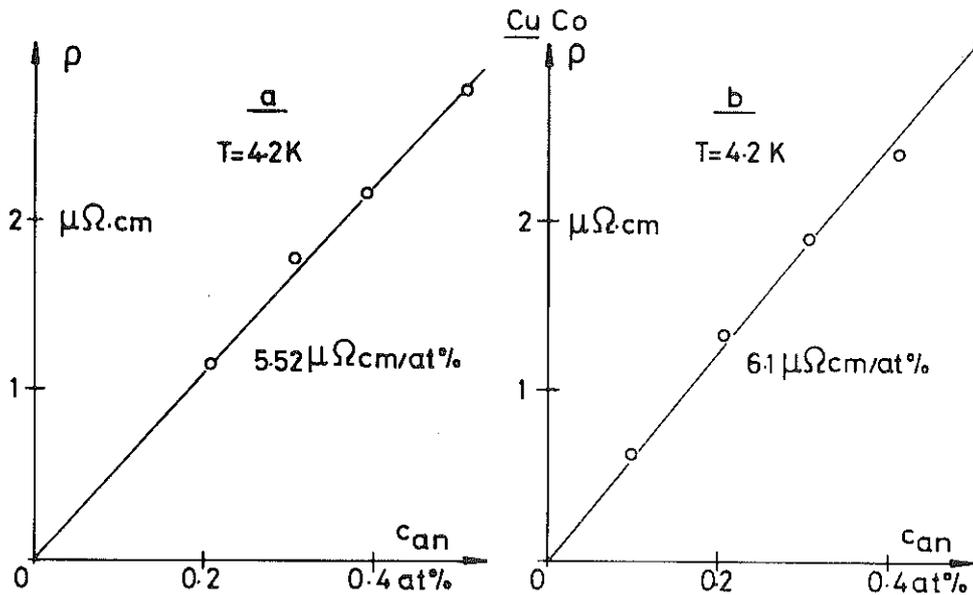


Figure 1 : Résistivité à 4,2 K des alliages Cu Co en fonction de la concentration analysée  $c_{an}$ . La valeur de  $\rho = 5,52 \mu\Omega\text{cm/at \%}$  en a indique une oxydation de 10 % du cobalt.

## 2) Problème des impuretés de fer.

Après avoir obtenu le traitement thermique conduisant à la solution solide la plus désordonnée, nous avons essayé d'évaluer l'importance de l'aimantation à saturation introduite par les atomes de fer toujours présents dans tout alliage. Il ne suffisait pas de déterminer la concentration de fer pour connaître cette aimantation car le moment de l'impureté de fer dans le cuivre disparaît à très basse température par effet Kondo et les interactions à longue distance avec le cobalt modifient ses propriétés magnétiques. Nous avons tiré profit de l'étude systématique des alliages Cu-Co-Fe effectuée au C.R.T.B.T. par R. GUERINOT (14). De cette étude, nous pouvons déduire l'aimantation due au fer pour chaque concentration de cobalt et chaque concentration de fer. Il reste à analyser le fer dans les échantillons pour savoir si une partie de l'aimantation à saturation mesurée est due à des amas de cobalt en excès ou à l'aimantation induite par le fer dans Cu-Co. Nous ne l'avons pas encore fait, car il faut détruire totalement l'échantillon, alors qu'il nous reste des mesures à effectuer. Mais nous avons pu constater que la différence entre l'aimantation pour les solutions les plus désordonnées obtenues et la solution solide idéale peut s'expliquer par la présence de 5 ppm de fer, ce qui est la contamination généralement déterminée dans le mode de préparation. (fig. 13).

## II - EVOLUTION DES ECHANTILLONS A TEMPERATURE ORDINAIRE

Au laboratoire, les échantillons sont conservés de façon systématique dans l'azote liquide afin d'éviter tout ennui dû à une éventuelle évolution pouvant avoir lieu, même à l'ambiante.

Sur la figure 2, nous voyons la variation d'aimantation obtenue après un séjour d'environ 20 jours à l'ambiante pour un alliage contenant 0,4 % de cobalt. Dans le cas d'un séjour de 19 heures à l'ambiante, la variation est beaucoup moins importante.

Les échantillons ne séjournent à l'ambiante que durant le montage sur le bloc de mesure, c'est-à-dire pendant des temps inférieurs à 30 mn.

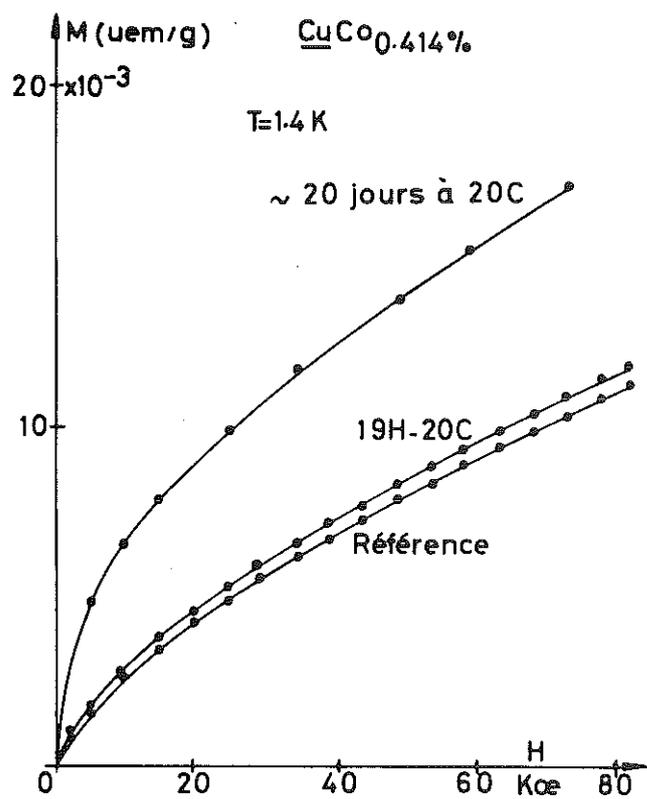


Figure 2 : Effet des recuits à la température ambiante sur un alliage Cu Co.



## C H A P I T R E II

---

### ETUDE DES ALLIAGES BRUTS DE COULEE : DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISANT LA SOLUTION SOLIDE IDEALE DE Cu Co

Comme indiqué plus haut, nous avons donc repris, sur des alliages de la première série, bruts de coulée, contenant 0,186; 0,278; 0,354 et 0,462 at % de cobalt, la même analyse que celle réalisée par TOURNIER et BLANDIN<sup>(8)</sup> sur des alliages plus concentrés. Ces alliages plus dilués sont dans un état plus proche de la solution solide, mais les mesures demandent une plus grande sensibilité, à la portée, toutefois, de notre appareillage.

Dans le modèle utilisé, l'aimantation d'un alliage Cu Co de concentration c de cobalt peut s'analyser en termes d'isolés non magnétiques, paires presque magnétiques et triplets magnétiques sous la forme

$$M(H) = M_1(H)c + M_2(H)c^2 + M_3(H)c^3 \quad (15)$$

La susceptibilité initiale peut s'écrire

$$\chi(T) = \frac{c_1}{T + \theta_1} c + \frac{c_2}{T + \theta_2} c^2 + \frac{c_3}{T + \theta_3} c^3$$

Les températures de mesure T, comprises entre 50 mK et 70 K, sont beaucoup plus grandes que  $\theta_3$  et beaucoup plus petites que  $\theta_1$ , si bien que :

$$\chi(T) = \frac{c_1}{\theta_1} c + \frac{c_2}{T + \theta_2} c^2 + \frac{c_3}{T} c^3$$

Dans ces formules, les indices 1,2,3, sont relatifs aux propriétés des atomes isolés, des paires et des groupes de trois respectivement.

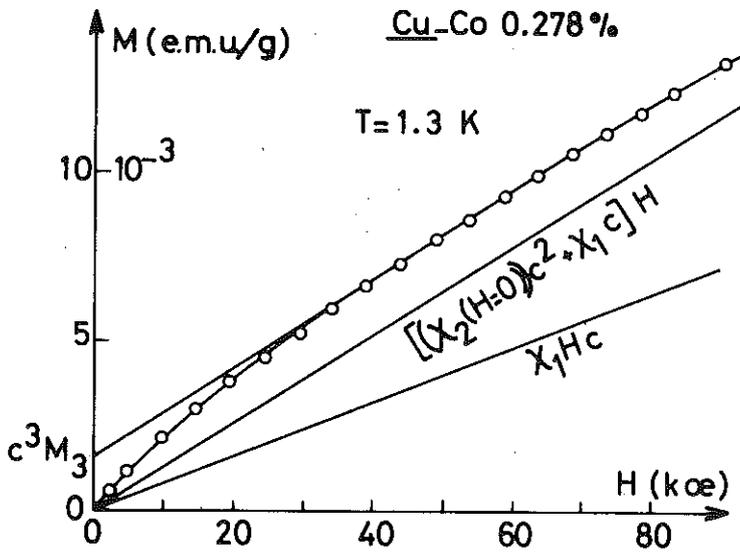


Figure 3 : Contribution de chaque entité à l'aimantation totale.

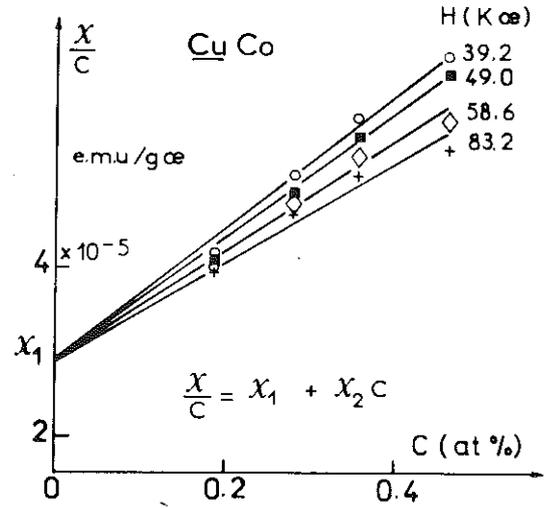


Figure 4 : Détermination de la susceptibilité  $x_1$  des impuretés isolées.

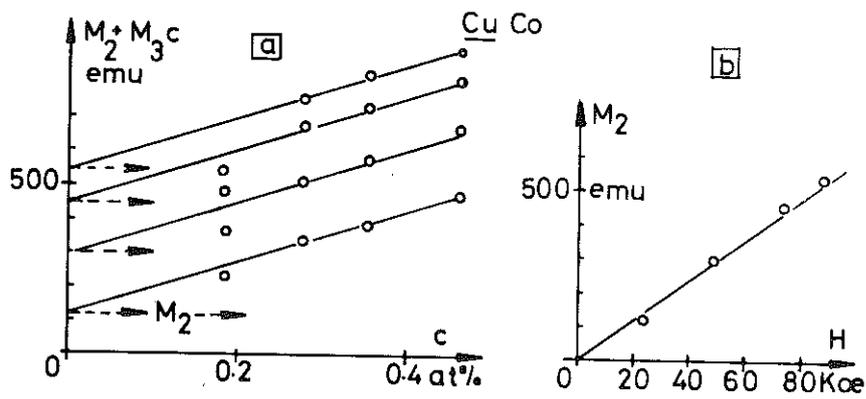


Figure 5 : a) Détermination de  $M_2$  pour différents champs.  
 b) Courbe  $M_2(H)$  déterminée à partir de a.

## I - LES ATOMES ISOLES

Dans la figure 3, nous avons représenté la variation de l'aimantation, corrigée du diamagnétisme du cuivre,  $M(H)$  en fonction du champ à  $T = 1.3$  K, le champ variant jusqu'à 90 kOe.

Dans les grands champs,  $M_3(H)$ , aimantation des groupes de trois atomes est saturée. La pente de  $M(H)$  est alors due uniquement aux impuretés isolées et en paires, soit

$$\chi(H) = \chi_2(H)c^2 + \chi_1(H)c$$

Si l'on trace  $\chi(H)/c = \chi_2(H)c + \chi_1(H)$  en fonction de  $c$  dans un champ donné, on doit obtenir une droite d'ordonnée  $\chi_1(H)$  et de pente  $\chi_2(H)$ ; c'est ce que nous avons fait pour différents champs (fig. 4) supérieurs à 40 kOe où nous supposons que tous les triplets sont saturés. Nous obtenons  $\chi_1 = 2,9 \times 10^{-5}$  uem, indépendant du champ.

## II - PAIRES

Connaissant bien  $\chi_1$ , on peut déterminer  $M_2(H)$  en traçant

$$\frac{(M - \chi_1 H c)}{c^2} = M_2 + M_3 c$$

en fonction de  $c$  (fig. 5a). On obtient  $M_2$  pour différents champs, qu'on peut reporter dans un diagramme de  $M_2$  en fonction du champ (fig. 5b). Les points obtenus sont alignés jusqu'à  $H = 90$  kOe : on tire de la droite  $M_2(H)$  une valeur de  $\chi_2 = 6,1 \times 10^{-3}$  uem. Le terme  $M_2(H)$  semble linéaire jusqu'à 90 kOe : ce fait est confirmé par des mesures sur des alliages plus concentrés (1 et 2 % : fig. 20), qui ont été mesurés par CHOUTEAU, au S.N.C.I. dans des champs allant à 130 kOe : ces courbes seaturent dans 50 kOe et on ne peut pas détecter de courbure de l'aimantation au-dessus de ce champ.

### Atomes presque magnétiques :

Les résultats obtenues pour les paires à partir du

diagramme  $\chi/c = f(c)$  (fig. 4) et à partir de  $(M - \chi_1 Hc)/c^2 = f(c)$  (fig. 5a) semblent en contradiction ; le premier indique que  $\chi_2$  varie en fonction du champ, alors que le second indique que  $\chi_2$  est constant. Cette apparente contradiction trouve une explication dans la présence de triplets presque magnétiques, se saturant vers 80 kOe, mis en évidence par de nouvelles expériences de J.P. PERRIER.

L'aimantation et la susceptibilité relatives aux groupes de trois doivent en réalité se décomposer en deux termes, l'un magnétique (m), l'autre presque magnétique (pm)

$$M(H) = [M_m(H) + M_{p.m.}(H)]c^3 + M_2(H)c^2 + M_1c$$

$$\chi(H) = [\chi_m(H) + \chi_{pm}(H)]c^3 + \chi_2c^2 + \chi_1c$$

Ainsi

$$[M(H) - \chi_1 Hc]/c^2 = M_2(H) + [M_m(H) + M_{pm}(H)]c$$

donne bien  $M_2(H)$ , tandis que

$$\frac{\chi}{c} = \chi_1 + \chi_2c + \chi_{pm}(H)c^2,$$

$\chi_m$  étant nul dans  $H > 40$  kOe, contient un terme en  $c^2$  existant dans les champs inférieurs à 80 kOe et expliquant la remontée des courbes dans ces champs.

La droite  $\chi/c = f(c)$  pour  $H = 83,9$  kOe dans lequel triplets magnétiques et presque magnétiques sont saturés peut être attribuée uniquement aux paires et aux isolés ; elle donne une valeur de  $\chi_2(H)$  ( $= 5,9 \times 10^{-3}$  uem), peu différente de celle tirée de la courbe  $M_2(H)$ .

### III - LES TRIPLETS

#### 1) Courbe $M_3(H)$ .

Dans le diagramme  $(M - \chi_1 Hc)/c^2 = f(c)$ , la pente des droites donne  $M_3 = 7,5 \times 10^{-4}$  uem à saturation.

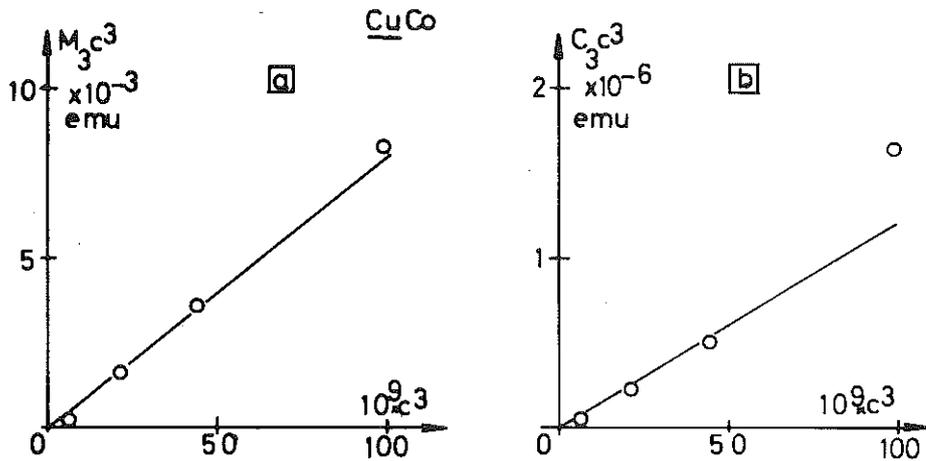


Figure 6 : a) L'aimantation à saturation portée en fonction de  $c^3$  donne une droite de pente  $M_3 = 7,5 \times 10^4$  uem.  
 b) la constante de Curie portée en fonction de  $c^3$  donne une droite de pente  $C_3 = 12$  uem.

Pour obtenir  $M_3(H)$ , on a reporté les droites  $[\chi_2(H=0)c^2 + \chi_1]H$  tangentielllement aux courbes  $M(H)$  (fig. 3) ; l'extrapolation à  $H = 0$  donne  $\sigma_3 = c^3 M_3$ . La courbe  $\sigma_3 = f(c^3)$  est une droite de pente  $M_3 = 7,5 \times 10^{-4}$  uem (fig. 6a). La courbe  $M_3(H)$  est la différence entre  $M(H)$  et la droite  $[\chi_2(H=0)c^2 + \chi_1]H$ , elle se sature à environ 40 kOe.

2) Constante de Curie  $C_3$ .

En reportant les droites  $[\chi_2(H=0)c^2 + \chi_1 c]T$  tangentielllement aux courbes  $\chi T(T)$ , on obtient en extrapolant à  $T = 0$ , la quantité  $c^3 C_3$  (fig. 7). Cette quantité reportée en fonction de  $c^3$  donne une droite de pente  $C_3 = 12$  uem (fig. 6b).

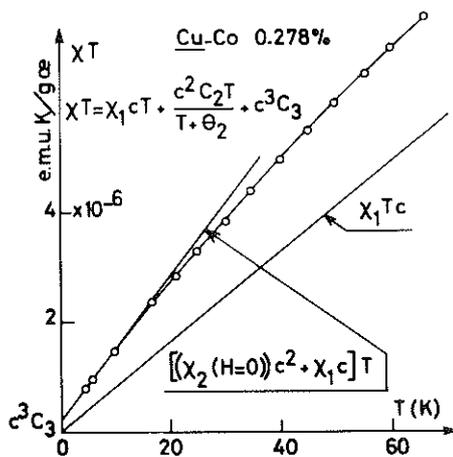


Figure 7 : Contribution de chaque entité à  $\chi T$  en fonction de  $T$ .

IV - COMPORTEMENT THERMIQUE DES PAIRES

Connaissant  $\chi_1$  et  $C_3$ , on peut maintenant tracer (fig. 8)

$$c^2 / (\chi - \chi_1 c - c^3 C_3 / T) = 1/\chi_2 = f(T)$$

Pour toutes les concentrations, on obtient approximativement les mêmes valeurs pour  $C_2$  et  $\theta_2$  soit

$$C_2 = 0.45 \text{ uem} \quad \text{et} \quad \theta_2 = 68 \text{ K}$$

Il faut remarquer que  $C_2/\theta_2 = 6,6 \times 10^{-3}$  uem très proche de  $\chi_2 = 6,1 \times 10^{-3}$  uem.

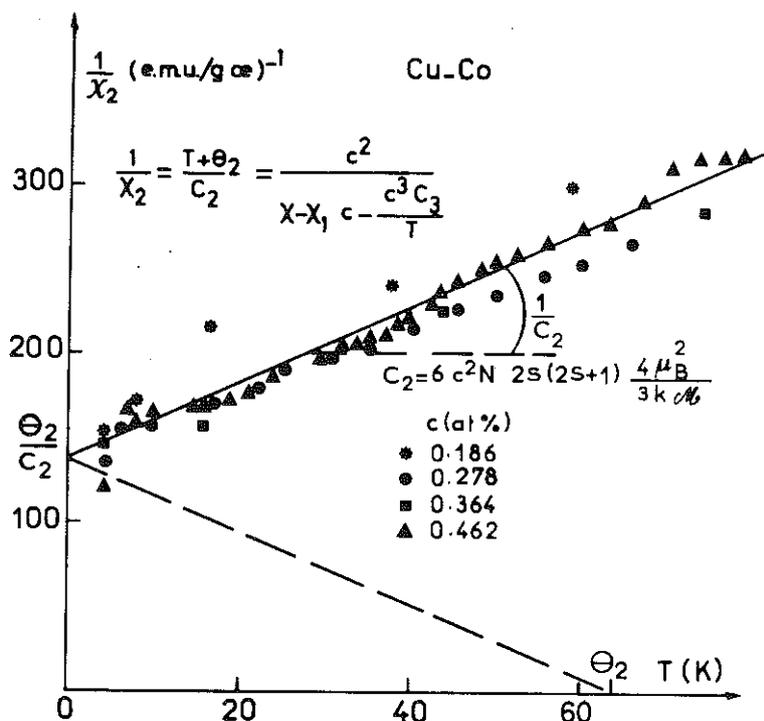


Figure 8 : Inverse de la susceptibilité des paires en fonction de T, donnant  $\theta = 68$  K et  $\theta_2/C_2 = [\chi_2(H=0)]^{-1}$ .

V - CONCLUSION

La cohérence des résultats déduits de l'ensemble de nos mesures indique que le modèle simple employé décrit bien toutes les propriétés magnétiques de l'alliage.

Dans la gamme de températures et de champs utilisés, les impuretés isolées ne sont pas magnétiques ;  $M_1(H)$  est une droite de pente  $\chi_1 = 2,9 \times 10^{-5}$  uem. Cette valeur permet de calculer  $\theta_1 = 430$  K en attribuant au cobalt  $S = 0.85$ .

Les paires de cobalt se rapprochent du magnétisme ; Leur susceptibilité est fortement renforcée et suit une Loi de Curie-Weiss avec une température  $\theta_2 = 68$  K. Cette forte température  $\theta_2$  explique que les courbes  $M_2(H)$  se saturent très lentement et restent encore quasiment linéaires dans des champs aussi élevés que 130 kOe.

Dans une solution solide parfaitement désordonnée, le nombre de paires d'impuretés de concentration  $c$  ( $c$  faible) est  $6c^2$ .

En écrivant  $C_2 = 6N_A 2S(2S + 1)4\mu_B^2/3kM_0 = 0.45$   
où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  
 $M_0$  la masse molaire de l'alliage,  
 $k$  la constante de Boltzmann,  
 $\mu_B$  le magnéton de Bohr,

on obtient un spin apparent des paires  $2S = 2,64$ .

Cette valeur est encore grande par rapport à celle attendue ( $2S = 1,7$ ) et suggère que le nombre de paires est plus grand que dans la solution solide parfaitement désordonnée. Cependant, on peut comparer les résultats à ceux obtenus dans le système Au Co <sup>(3)</sup>, dans lequel on peut distinguer les mêmes entités :  $\chi_1$  (Au Co) est environ cinq fois plus grand ;  $\chi_2$  (Au Co) est deux fois plus grand et  $\theta_2$  (Au Co) deux fois plus petit. Enfin le spin apparent des paires de cobalt dans l'or est  $2S = 2,35$  : le nombre de paires dans le Cu Co ne doit donc pas être très éloigné de ce qu'on attend dans la solution parfaitement désordonnée.

Pour les triplets, la connaissance de  $C_3$  et  $M_3$  permet de déterminer les deux inconnues :  $n$  nombre de triplets et  $3S$ , spin de chaque triplet en écrivant :

$$C_3 = \frac{n}{3} N 3S(3S + 1)4\mu_B^2/3kM_0 = 12$$

$$\sigma_3 = \frac{n}{3} N 2 (3S)\mu_B/M_0 = 7,5 \times 10^4$$

On obtient  $n = 166 c^3$  et  $3S = 2,56$ .

Le spin par atome de cobalt est exactement celui attendu

( $S = 0,85$ ) ; c'est la valeur que nous prendrons par la suite pour évaluer le nombre de paires.

Dans le cas présent, le nombre de paires, en prenant  $2S = 1,7$  est de  $12 c^2$ , au lieu de  $6c^2$  dans le cas du désordre statistique. Le nombre de groupes de trois atomes est de  $166 c^3$ , au lieu de  $50 c^3$  (tableau II).

Nous allons donc rechercher un traitement thermique, diminuant les nombres de paires et de triplets et, si possible, les rendant égaux à ce qu'ils sont dans une solution solide idéale.

Dans la pratique, le meilleur traitement thermique sera celui conduisant à la courbe d'aimantation la plus proche de celle calculée pour la solution solide idéale (fig. 9).

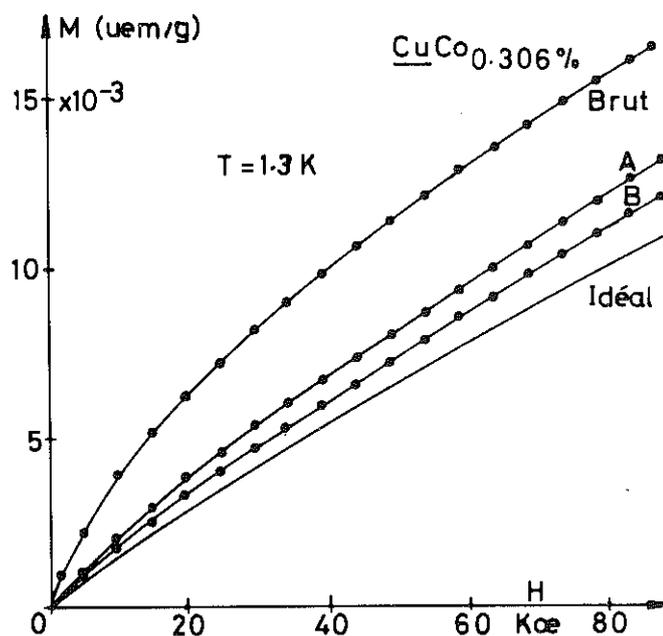


Figure 9 : la courbe (Idéal) représente l'aimantation de l'alliage parfaitement désordonné ; les traitements A et B effectués à partir de l'état brut rapproche l'alliage de l'état idéal.

D'autre part, nous disposons maintenant d'une méthode permettant à partir de la courbe d'aimantation d'un alliage à  $T = 1.3 \text{ K}$ , de déterminer les nombres de paires (par la pente finale) et de triplets (par l'aimantation à saturation), existant dans cet alliage.

TABLEAU II

ALLIAGE	SUSCEPTIBILITE DES ISOLES ( $\mu\text{em}$ )	NOMBRE DE PAIRES	NOMBRE DE TRIPLETS
Idéal	-	$6 c^2$	$50 c^3$
Brut	$2,9 \times 10^{-5}$	$13 c^2$	$166 c^3$
Traitement A	$2,9 \times 10^{-5}$	$12 c^2$	$156 c^3$
Traitement B	$2,9 \times 10^{-5}$	$10 c^2$	$97 c^3$

### C H A P I T R E    I I I

---

#### RECHERCHE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE DONNANT LA SOLUTION SOLIDE IDEALE

L'étude, réalisée dans le chapitre II, sur les échantillons fabriqués à partir de poudre de cobalt montre que les alliages bruts de coulée sont assez éloignés d'un état parfaitement désordonné ; l'écart est même encore plus grand pour les alliages de la deuxième série (réalisés à partir de fils de cobalt) qui, à concentration égale, présentent une plus grande aimantation que les premiers.

Les traitements thermiques, que nous avons faits, avaient deux buts :

- homogénéiser la solution solide pour faire disparaître les différences d'aimantation entre les deux séries, brutes de coulée,
- améliorer la trempe.

La figure 10 montre le gros effet produit par un recuit de 15 mn seulement à 300°C à partir d'un état bien désordonné : en améliorant la trempe, on minimise la préprécipitation, qui peut avoir lieu au-dessous de la température limite de solubilité jusqu'à une température assez basse pour que cesse la migration des atomes.

N'ayant pas la possibilité d'améliorer la vitesse de trempe en agissant sur l'échantillon ou sur le dispositif, nous avons abaissé la température de recuit, pour minimiser le nombre de lacunes en sursaturation qui favorisent la préprécipitation lors de la trempe.

#### I - TECHNIQUE

L'échantillon est introduit dans un tube en quartz où règne une atmosphère d'hydrogène et d'argon.

On chauffe préalablement le four à la température à laquelle

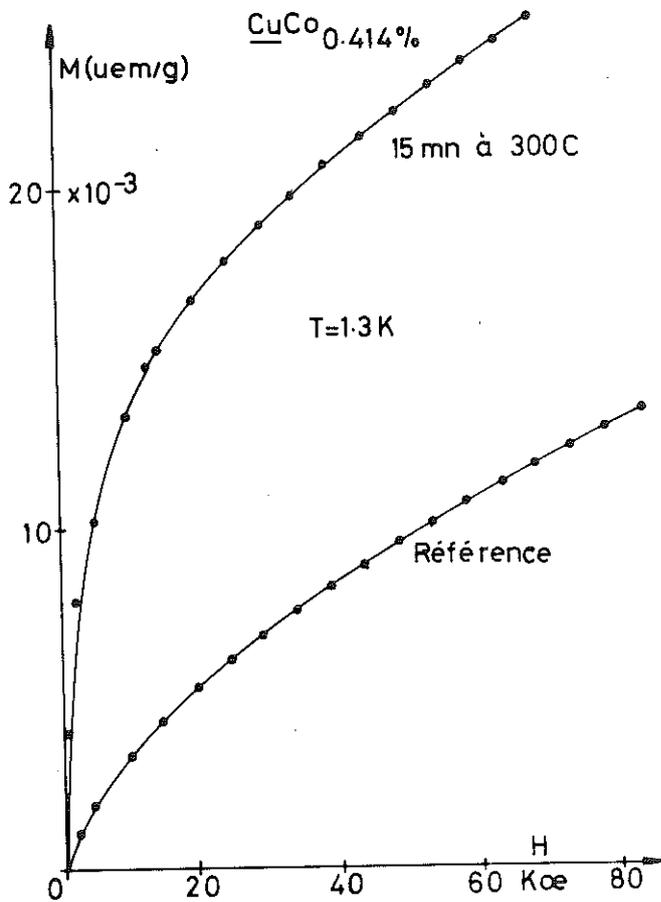


Figure 10 : Effet d'un recuit à 300 C de courte durée sur un alliage Cu Co.

on veut effectuer le traitement thermique. On introduit l'ensemble tube de quartz-échantillon dans le four : la mise en température demande un temps inférieur à 30 secondes.

La trempe consiste à sortir le tube en quartz du four, à l'ouvrir et à faire glisser l'échantillon dans un récipient plein d'eau : cette manoeuvre demande quelques secondes. La trempe ainsi effectuée est relativement rapide ; la reproductibilité des traitements sera mise en évidence par la suite ; la contamination due aux traitements thermiques n'est pas détectable avec nos mesures.

## II - TRAITEMENTS THERMIQUES

Nous avons effectué deux sortes de traitements thermiques, dont les effets sont illustrés dans la figure 9.

1) Traitement A.

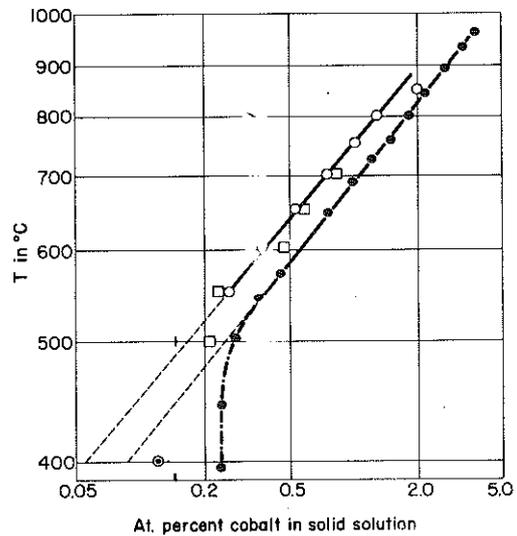
Il s'effectue comme suit :

- recuit à 950°C pendant 3 H ou plus
- abaissement de la température du four à 650°C
- recuit de 24 H à 650°C
- trempe.

Le recuit à 950°C, température proche de la température de fusion de l'alliage, a pour but de parfaire l'homogénéisation et d'effacer les traitements mécaniques subis par l'échantillon lors de sa mise en forme.

Le recuit à 650°C, température légèrement supérieure à la température limite de solubilité pour un alliage contenant 0,5 % de cobalt (fig. 11) a pour but de réduire le taux de lacunes à l'équilibre avant la trempe.

Figure 11 : Solubilité (échelle log) du cobalt dans le cuivre en fonction de la température (en 1/T). ● d'après Tammann ; ○ d'après Ref. 16 ; □ d'après Ref. 15 ; ⊙ d'après Ref. 6.



Nous avons reporté dans le diagramme  $\chi/c = f(c)$ , la susceptibilité en haut champ de tous les alliages ayant subi un recuit A, qu'ils soient de la première ou de la deuxième série (fig. 12).

Les points obtenus se placent raisonnablement sur la droite  $\frac{\chi}{c} = \chi_1 + \chi_2 c$  définie dans le chapitre II avec  $\chi_1 = 2,9 \times 10^{-5}$  uem et  $\chi_2 = 6,1 \times 10^{-3}$  uem.

Le nombre de paires n'a pas été diminué notablement par un tel traitement (tableau II, chapitre II).

En ce qui concerne les groupes de trois, nous avons reporté leur aimantation en fonction de  $c^3$  dans la figure 13. Le nombre de groupes de trois est en moyenne de  $156 c^3$  ; ce nombre n'est pas très inférieur à celui obtenu pour la série d'alliages, fabriqués avec de la poudre, à l'état brut (tableau II, chapitre II).

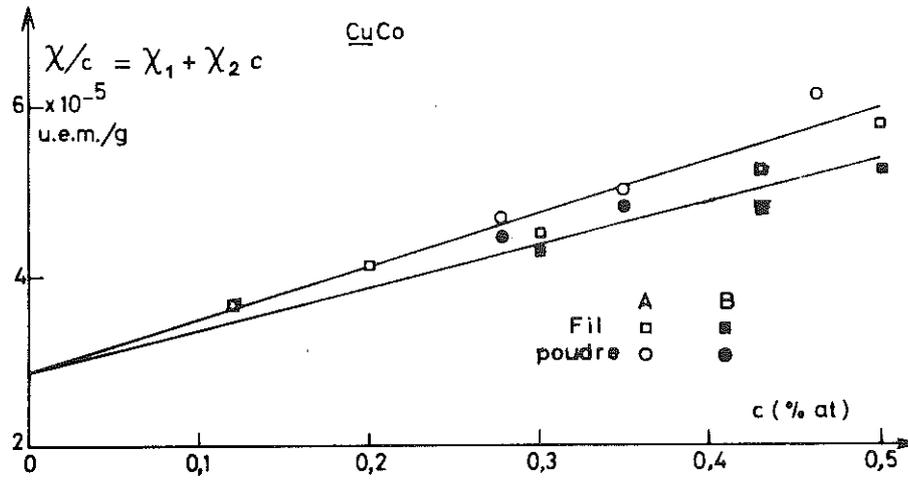


Figure 12 : Le traitement A a rendu cohérentes les mesures sur les 2 séries d'échantillons.  
le traitement B laisse  $\chi_1$  inchangée et diminue  $\chi_2$

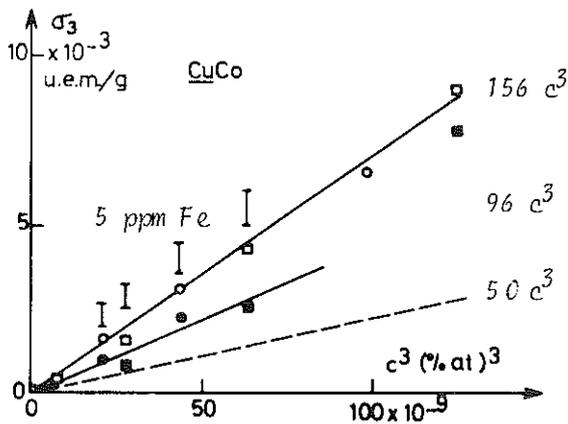


Figure 13 : Les symboles ont le même sens que dans la figure 12.  
le traitement A a ramené les aimantations des 2 séries aux mêmes valeurs à concentrations égales (156  $c^3$  triplets).  
le traitement B abaisse l'aimantation des groupes de plus de 2 atomes de Cobalt à une valeur très proche (96  $c^3$  triplets) de celle

d'une solution solide parfaitement désordonnée (50  $c^3$ ) : trait discontinu. les barres représentent l'aimantation qu'aurait 5 ppm de fer à la concentration représentée.

Le traitement effectué nous a peu rapproché de la solution solide idéale ; il a eu cependant le grand mérite de rendre cohérents les résultats des deux séries d'échantillons. A concentrations égales, les aimantations et les susceptibilités finales des alliages, différentes à l'état brut, sont maintenant devenues à peu près identiques. L'homogénéisation attendue a donc été obtenue.

2) Traitement B.

Sur les échantillons homogénéisés, nous avons fait des recuits de 3 H à 650°C, à partir de l'ambiante et effectué les mêmes mesures (fig. 12 et 13).

La susceptibilité des impuretés isolées est restée inchangée. Par contre, celle des paires a décréu d'environ 25 % :  $\chi_2 = 4,8 \times 10^{-3}$  uem. Le nombre de paires est maintenant de  $10 \text{ c}^2$  : l'écart à la solution solide idéale est diminué de moitié (tableau II).

Le nombre de triplets est devenu  $96 \text{ c}^3$  (fig. 13). L'écart à la solution solide idéale, est, là aussi, diminué de moitié. Dans la

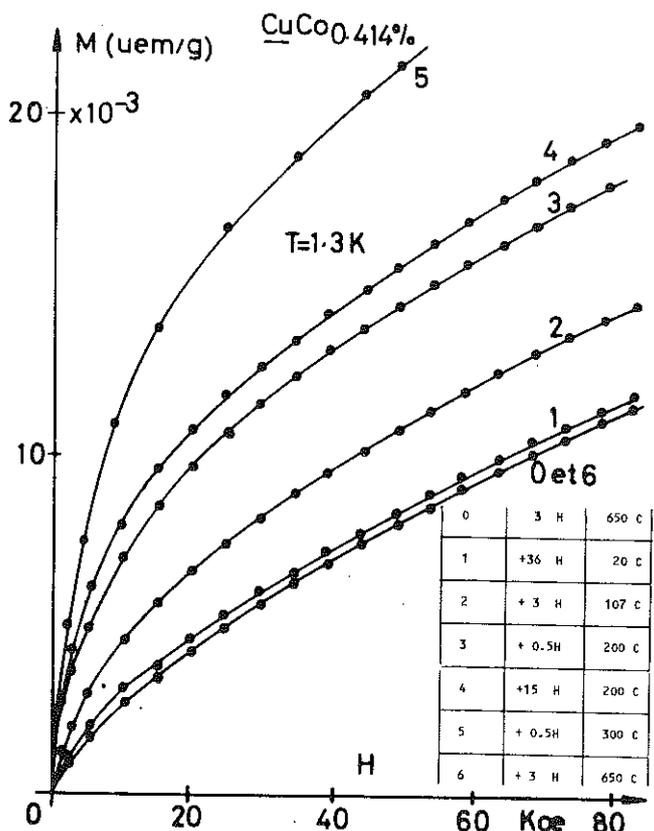


Figure 14 : Effets de différents recuits à partir de l'état (0) et retour à l'état (0) par un recuit de 3 H à 650 C.

figure 13, nous avons représenté, en face de la concentration de chaque alliage de cobalt, l'aimantation à saturation qu'auraient 5 ppm de fer dissous dans l'alliage. En ce qui concerne les triplets, l'écart restant à la solution solide idéale pourrait être expliqué, maintenant, par une telle concentration en impuretés de fer.

#### Reproductibilité de ce traitement (fig. 14) :

Ce traitement étant destiné à donner l'état de référence doit être reproductible : on part d'un état (0), donné par un recuit B on effectue une série de recuits, provoquant la précipitation (1 à 5) ; un nouveau recuit à 650°C efface tout et nous ramène à l'état (0).

En réalité, sur l'ensemble des nombreux essais réalisés, il nous a semblé que l'état, obtenu par un recuit B, s'améliorait après chaque vieillissement. Nous donnerons une explication à ce fait, plus loin.

#### 3) Conclusion.

Nous avons trouvé un traitement thermique qui peut encore être amélioré mais qui nous conduit déjà à une solution solide presque parfaitement désordonnée. Il ne faut pas oublier que les amas encore en excès, s'ils existent, n'intéressent pas plus de 1 à 2/1000 des atomes de cobalt introduits dans un alliage  $c = 0,4 \%$ . De plus, cette aimantation parasite peut très bien être due à une concentration de fer de quelques ppm dans le cuivre.

### III - DISCUSSION

#### 1) Dans le cas des traitements A,

que la première étape (recuit à 950°C) dure 3 H ou 24 H, le résultat final est le même. Il semble donc que les lacunes peuvent atteindre leur nombre d'équilibre à 950°C en 3 heures. Par la suite, l'abaissement de la température à 650°C trompe ces lacunes, et le recuit pendant 24 H à 650°C ne suffit pas à en diminuer le nombre. C'est pourquoi l'état obtenu en fin de traitement A est peu différent de celui obtenu après

trempe à partir de 950°C (état brut de coulée : voir tableau II, chapitre II).

2) Dans le cas d'un traitement B,

même s'il est effectué immédiatement après un traitement A, la solution solide s'est sensiblement améliorée (tableau II).

La conclusion est que lors de la trempe finale du traitement A, une préprécipitation du cobalt a eu lieu, diminuant le nombre de lacunes qui existaient avant la trempe ; le recuit pendant 3 H à 650°C du traitement B a redissous les précipités de cobalt sans réintroduire le nombre de lacunes disparues. Ainsi, lors de la nouvelle trempe, la préprécipitation est moins importante. Il serait alors normal qu'une succession de recuits B et de vieillissements améliore l'état de la solution solide : c'est ce que nous avons constaté.

3) Le temps de 3 H à 650°C semble suffisant pour redissoudre les précipités, même importants (recuits à 200, 300, 400°C), dans les alliages de concentration inférieure à 0,5 % de cobalt ; il n'est pas évident qu'un temps plus long donne un meilleur état car le nombre de lacunes augmenterait, jusqu'au nombre d'équilibre à 650°C. C'est ainsi que nous avons observé dans un alliage à 0,27 % de cobalt, une diminution jusqu'à  $95 \text{ c}^3$  du nombre de triplets après un recuit de 3 H à 650°C, puis une remontée de ce nombre à  $160 \text{ c}^3$  après un recuit de 3 jours à 650°C, indiquant que dans ce temps à 650°C le nombre de lacunes était devenu proche de ce qu'il est en 3 H à 950°C.

Pour les alliages à 0,5 % de cobalt, ce temps de 3 H peut être insuffisant pour redissoudre les précipités de cobalt ; c'est, sans doute, pourquoi l'aimantation des triplets relative à cette concentration est trop élevée (fig. 13). Il faudrait faire un recuit de plus longue durée, ou à plus haute température, mais alors le nombre de lacunes avant la trempe serait plus grand. Il y a un temps optimum qui reste à déterminer dans ce cas, et qui est fonction des cinétiques respectives de formation des lacunes et de dissolution des précipités à 650°C.

4) Si l'on recuit tous les échantillons à la même température, les plus concentrés, ayant une température limite de solubilité plus grande, préprécipitent plus, lors de la trempe, que les plus dilués : il faudrait pour chaque alliage effectuer le recuit à la température limite de solubilité.

L'amélioration viendra sans doute d'un changement de la méthode de préparation des échantillons ; une station de pulvérisation cathodique est en cours de mise au point ; elle permet de déposer des alliages de concentration déterminée, sous formes de couches minces, favorisant une bonne trempe.

Des premiers résultats montrent qu'un alliage, contenant 3 % de cobalt obtenu ainsi, est dans un état de désordre identique à celui des échantillons dilués obtenus par la méthode classique.

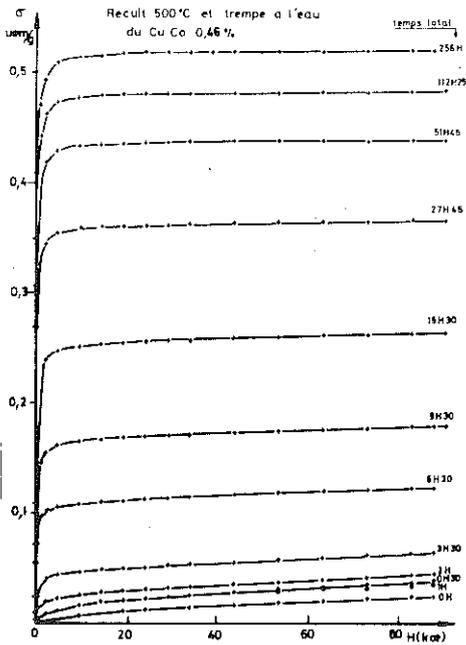


Figure 15 : Effet des recuits à 500°C en fonction du temps de recuit. L'aimantation atteint la saturation,  $\sigma_s$ , de plus en plus rapidement et croît dans le temps. Une aimantation rémanente apparaît.

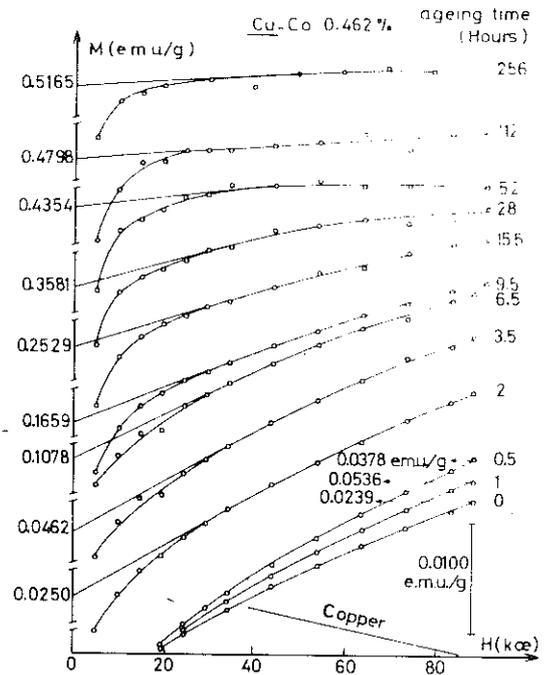


Figure 16 : Approche à la saturation des courbes de la figure 15.  $\chi_f$  décroît quand  $\sigma_s$  croît.

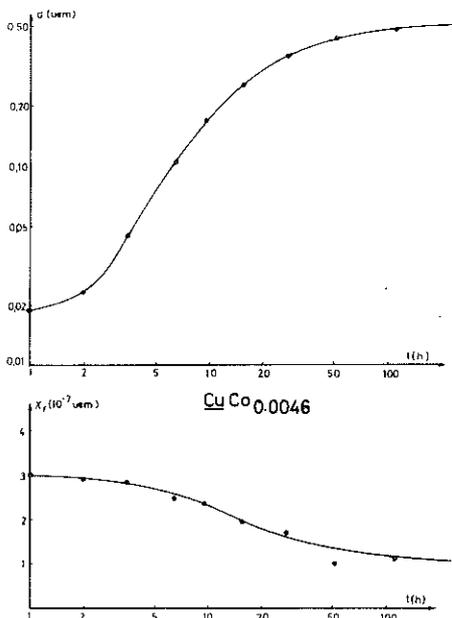


Figure 17 : Approche de l'équilibre thermodynamique en fonction du temps pour  $\chi_f$  et l'aimantation à saturation  $\sigma$ .

## C H A P I T R E    I V

---

### ETUDE DE LA PREPRECIPITATION

Nous avons étudié l'alliage, contenant 0,46 % at cobalt, au cours de vieillissements à 500 C et plusieurs alliages plus concentrés (de 1 à 2 %) trempés à partir de 950 C.

#### I - ETUDE DE LA PRECIPITATION DE L'ALLIAGE A 0,46 % DE COBALT

##### 1 - Mesures

Nous avons fait subir à cet alliage, brut de coulée, une série de recuits à 500 C, suivis de trempe à l'eau. Après chaque traitement, nous avons mesuré l'aimantation à 1,4 K jusqu'à 80 kOe (fig. 15).

L'aimantation à saturation,  $\sigma_s$ , obtenue par extrapolation de la pente finale en champ nul augmente considérablement avec le temps de vieillissement (Tableau III). Sur la figure 16, on voit qu'au contraire la pente finale  $\chi_f$  diminue mais dans des proportions beaucoup moins importantes.

Nous avons reporté  $\sigma_s$  et  $\chi_f$  en fonction du temps de recuit sur la figure 17. Les courbes seaturent progressivement ; l'équilibre thermodynamique est atteint en 256 heures à 500 C.

##### 2 - Analyse

Le point, qui est frappant ici, est d'abord l'augmentation considérable de l'aimantation à saturation ; elle est le signe d'un regroupement d'une fraction importante des atomes de cobalt dans des groupes de trois atomes et plus.

Simultanément, on observe que l'aimantation à saturation est atteinte pour des champs beaucoup plus faibles (< 10 kOe) et l'apparition d'une aimantation rémanente très importante en valeur relative. Ceci est le signe que les atomes de cobalt qui sont devenus magnétiques ont pré-

- TABLEAU III -

Temps de recuit (heures)	$\sigma_s$ (uem)	$c_d$ %	$X_f$ ( $10^{-8}$ uem)	Nb paires/ $c_d^2$
0	0,00435	0,462	26,2	12,4
0.5	0,0174	0,452	30,64	17,8
1	0,015	0,453	30,64	17,8
2	0,025	0,446	27,41	15
3,5	0,0462	0,432	26,6	15,6
6,5	0,1078	0,393	24,2	17
9,5	0,1659	0,354	22,5	20,2
15,5	0,2529	0,296	18,5	23,4
27,75	0,3581	0,227	13,6	23,4
51,75	0,4354	0,177	8,8	24,2
112,5	0,4798	0,147	8,8	43,4
256	0,5165	0,124	8,8	69

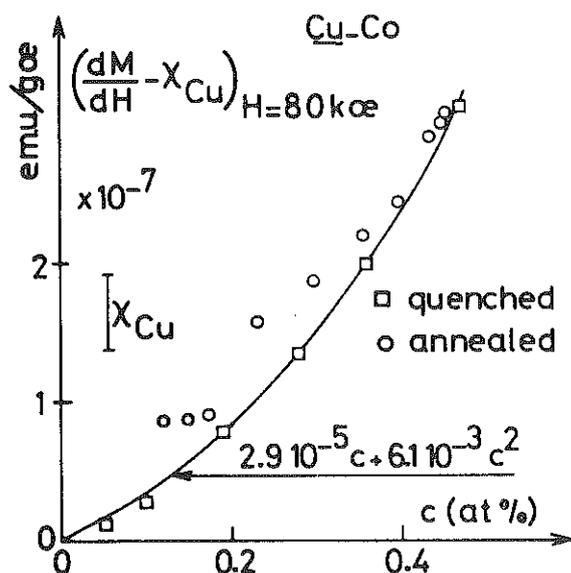


Figure 18 : Comparaison de la susceptibilité finale des alliages bruts de coulée en solution solide désordonnée et de l'alliage C, 46 % recuit à 500 C.

cipité dans des amas qui regroupent un nombre important d'atomes ( $\gg 3$ ).

La fraction de ces atomes est facilement évaluée en supposant que l'ordre est ferromagnétique à l'intérieur des amas (ce qui est logique puisque l'interaction entre premiers voisins est ferromagnétique, comme l'indique la valeur de  $1,7 \mu_B$  par atome de cobalt dans les groupes de trois), en attribuant  $1,7 \mu_B$  à chaque atome de cobalt. On trouve une concentration précipitée  $c_p = \frac{\sigma}{\sigma_s}$ , où

$$\sigma = c \times 1,7 \mu_B.$$

On inclut dans cette évaluation la fraction des groupes de trois qui est normalement présente dans un alliage trempé à partir de 950 C (c.à.d. à peu près  $166 c^3$ ).

La fraction,  $c_d$ , des atomes qui restent non-magnétiques est obtenue par différence

$$c_d = c - c_p = \frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma}. \quad (\text{Tableau III})$$

Sur la figure 18, les valeurs expérimentales mesurées de  $\chi_f$  en fonction de  $c_d$  sont très proches de la courbe en trait continu d'équation

$$2,9 \cdot 10^{-5} c + 6,1 \cdot 10^{-3} c^2$$

qui représente les valeurs mesurées pour des échantillons bruts de coulée, de concentration  $c$ , trempés à partir de 950 C (chapitre II, tableau II).

En d'autres termes, toute la fraction non précipitée,  $c_d$ , se comporte du point de vue magnétique, comme la partie non magnétique d'un alliage dilué de concentration équivalente à  $c_d$  (qu'on aurait trempé à partir de 950 C).

Il y a coexistence de deux phases :

- une phase précipitée magnétique de concentration,  $c_p$ , constituée par de gros amas de cobalt qui se saturent dans des champs faibles,
- les atomes de cobalt restant de concentration  $c - c_p = c_d$  se comportent comme un alliage de concentration  $c_d$  trempé à partir de 950 C.

Ainsi, l'aimantation avant recuit

$$M = c \chi_1 H + c^2 \chi_2 H + 500 c^3 \times 1,7 \mu_B$$

est devenue après recuit

$$M' = c_d X_1 H + c_d^2 X_2 H + \left[ 500 c_d^3 + (c - c_d) \right] 1,7 \mu_B.$$

En réalité, lorsqu'on pousse les recuits, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique, cette image devient moins satisfaisante comme on peut voir sur la figure 18, où l'aimantation mesurée de la partie dissoute s'écarte progressivement de la courbe en trait continu.

Le fait que l'on ne puisse plus maintenir la proportion de paires de  $12 c_d^2$  qui caractérise la solution solide de départ (trempé à partir de 950 c) (voir tableau III) suggère que la nucléation des précipités qui, dans les états de fort déséquilibre, devait se faire essentiellement à partir des groupes déjà magnétiques de 3 atomes et plus, concerne au voisinage de l'équilibre thermodynamique une proportion non négligeable de groupes de deux atomes.

### 3 - Cinétique de la précipitation

On a accès, par les mesures magnétiques à la concentration précipitée  $c_p$  qui, à l'équilibre thermodynamique, tend vers la valeur limite  $c_p^{(\infty)}$ , qui représente la fraction pouvant être précipitée ; ici  $c_p^{(\infty)} = 0,46 \% - 0,12 \% = 0,34 \% = 0,74 c$ .

$\frac{c_p}{c_p^{(\infty)}} = z$  définit le taux de précipitation ; en accord avec la théorie de la cinétique de la précipitation (17), le taux de précipitation  $z$  est lié au temps par l'équation approchée de Johnson-Mehl

$$z = 1 - \exp -(kt)^n$$

Les métallurgistes ont l'habitude de représenter

$$\text{Log Log } \frac{1}{1-z} = n \text{ Log } t + n \text{ Log } k$$

et une courbe, telle que celle de la figure 19 permet de déterminer  $n \approx 1,4$  et une constante de temps  $k^{-1} \approx 20$  heures.

Une telle courbe est une illustration de la précipitation par germination et croissance ; le facteur  $n$  a la valeur 1,5 dans le cas où la précipitation est contrôlée par la diffusion, les précipités étant en nombre constant et croissant en conservant une forme identique.

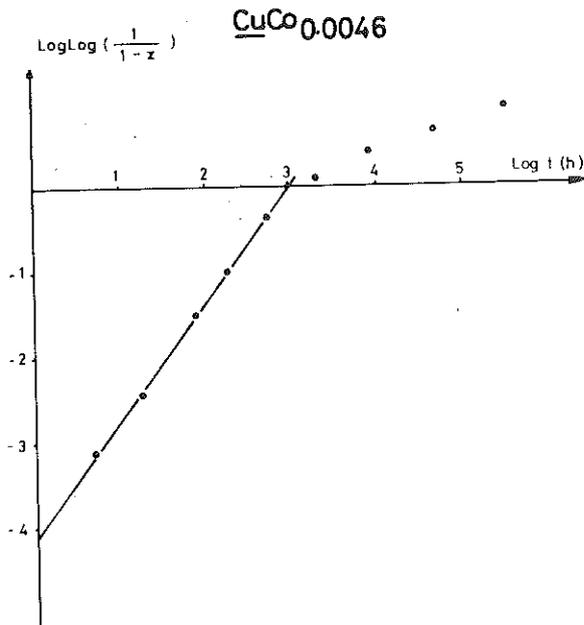


Figure 19 : Diagramme de Johnson-Mehl de l'évolution avec le temps de la fraction de cobalt précipitée.

Servi et Turnbull<sup>(18)</sup> ont étudié la précipitation dans les Cu Co par mesures de résistivité ; ils trouvent des valeurs de  $n$  décroissant de 2 à 1, quand la composition varie de 1 à 2,6 % de cobalt et interprètent ces résultats dans le même sens.

## II - ALLIAGES CONCENTRES

L'étude que nous avons faite sur des alliages de faibles concentrations trempés et sur un alliage (0,46 %), en fonction du traitement thermique, nous a fourni une méthode pour évaluer dans un alliage réel la fraction précipitée et la fraction dissoute.

La pente finale, comparée à celle des alliages dilués nous renseigne sur la concentration dissoute.

L'aimantation à saturation nous renseigne sur la fraction précipitée.

Nous allons montrer que cette analyse, étendue à des systèmes réels de concentration relativement importante, permet de tenir compte des résultats expérimentaux.

1 - Mesures

La première série d'échantillons, fabriquée à partir de poudre de cobalt, comprenait trois alliages dont les concentrations atomiques déterminées par analyse d'absorption sont 0,97 % ; 1,44 % et 1,97 %.

L'aimantation des trois échantillons a été mesurée à 1,3 K jusqu'à 80 kOe sur notre appareil et celle des alliages 0,97 % et 1,97 % jusqu'à 130 kOe par G. Chouteau au SNCI (figure 20).

Nous disposons, en outre, de mesures effectuées par B. Manhès sur son montage (19) jusqu'à 80 kOe sur des alliages de concentrations nominales en cobalt égales à 1 % et 1,5 %, ainsi que des mesures de R. Tournier<sup>(20)</sup> effectuées jusqu'à 20 kOe sur des échantillons de concentration atomique analysés, égales à 1,04 %, 1,51 %, 1,73 %, 2,0 % et 2,91 % (figure 20).

Nos échantillons ont été mesurés bruts de coulée, c.à.d. trempés à partir de 950 C.

Les échantillons de R. Tournier et B. Manhès, fabriqués par fonte des constituants dans un creuset d'alumine, ont tous été recuits pendant 24 heures à 950 C et trempés dans le four par un courant d'hydro-

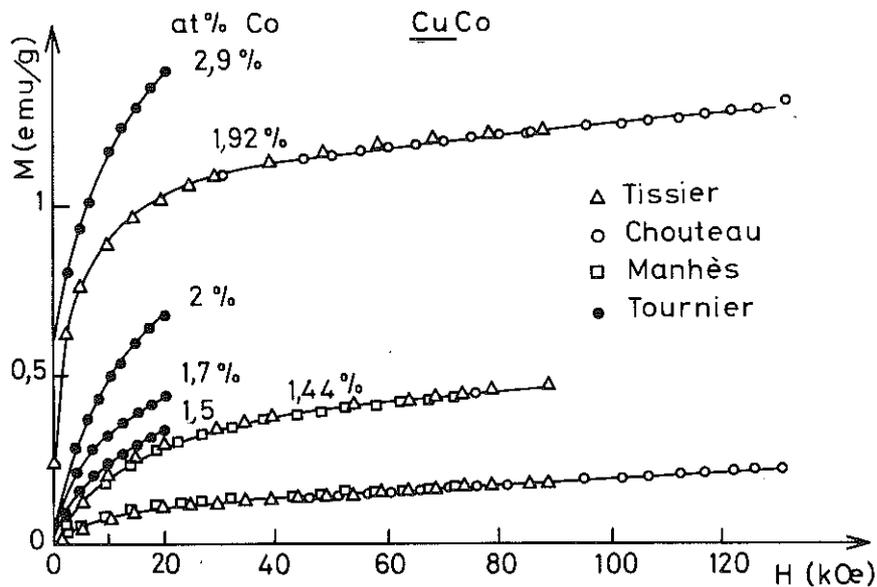


Figure 20 : Aimantation en fonction du champ pour des alliages plus concentrés.

gène circulant à grande vitesse.

2 - Analyse

Les courbes d'aimantation relatives aux échantillons 1,44 % (Tissier) et 1,5 % (Manhès) d'une part, au 0,97 % (Tissier), au 1 % (Manhès) et au 1,04 % (Tournier) d'autre part, se superposent dans tous les champs à mieux que 3 % près : cet accord, assez remarquable (échantillons différents mesurés sur appareils différents), montre que les échantillons trempés à partir de la même température sont dans des états de désordre identiques.

Ces courbes d'aimantation seaturent dans environ 40 kOe et ne présentent pas d'aimantation rémanente (sauf le 1,92%), contrairement aux courbes d'aimantation obtenues après vieillissement de l'alliage 0,46 % (fig. 15) qui présentaient de fortes remontées (80 % de l'aimantation à saturation) et se saturaient très rapidement lorsque la partie précipitée devenait importante. Nous en déduisons que, dans le cas présent, les alliages doivent être relativement bien désordonnés.

Nous avons reporté dans le tableau IV les aimantations à saturation  $\sigma_s$  et les pentes finales  $\chi_f$  des alliages.

- TABLEAU IV -

	$c_{nom}$ at %	$c_{an}$ at %	$\sigma_s$	$\chi_f$ uem	$c_p$ %
Tissier	1 %	0,97 %	0,111	$0,743 \cdot 10^{-6}$	0,07
Tournier	1 %	1,04	0,1		
Manhès	1 %		0,112		
Tissier	1,5 %	1,44	0,34	$1,452 \cdot 10^{-6}$	0,12
Tournier	1,5 %	1,5	0,35		
Manhès	1,5 %		0,34		
Tournier	1,7 %	1,73	0,45		
Tissier	2 %	1,92	1,07	$17,66 \cdot 10^{-6}$	0,42
Tournier	2 %	2,0	0,7		
Tournier	3 %	2,91	1,5		

Pour les alliages mesurés jusqu'à 20 kOe, nous avons pris comme valeur de  $\sigma_s$  la valeur de l'aimantation dans 20 kOe qui en est très peu différente, comme on le constate sur les courbes complètes.

Sur la figure 21, on a reporté  $\chi_f$  en fonction des concentrations analysées (figure 21a) et l'aimantation à saturation,  $\sigma_s$ , en fonction de  $c^3$  (figure 21b). Les courbes en trait plein représentent les valeurs obtenues par des échantillons moins concentrés trempés à partir de 950 C et extrapolées au domaine de concentration que nous considérons maintenant.

Pour tous les alliages, sauf le 1,92 %, on observe qu'à de faibles écarts près les valeurs de  $\chi_f$  et  $\sigma_s$  sont comparables aux valeurs attendues.

Pour l'alliage à 1,92 % de cobalt, nous attribuons l'effet observé à la présence d'une importante fraction précipitée. La fraction dissoute,  $c_d$ , s'obtient immédiatement sur la figure 21a. C'est la concentration pour laquelle la courbe continue donne  $\chi_f$  mesurée pour l'alliage.

La fraction précipitée s'obtient par différence :  $c_p = c - c_d$ . En retranchant à l'aimantation à saturation mesurée, la contribution  $\mu_B c_p$  1,7  $\mu_B$ , relative à la fraction précipitée, on obtient une aimantation (extrémité de la flèche sur la figure 21b) relative à la fraction dissoute, qui est bien de l'ordre de grandeur prévu sur toute la courbe 21b pour un alliage de concentration  $c$ , trempé à partir de 950 C.

Nous avons appliqué cette méthode à l'alliage 1,92 % qui présentait les écarts les plus importants par rapport aux prédictions et nous avons pu interpréter ces écarts d'une manière cohérente.

La même méthode permet très facilement de tenir compte des écarts de moindre importance observés sur les autres alliages. La figure 21 montre que la même concentration qui ramène les points expérimentaux sur la courbe de la figure 21a ramène aussi les résultats d'aimantation à saturation sur la courbe de la figure 21b (extrémité des flèches).

CuCo concentrés

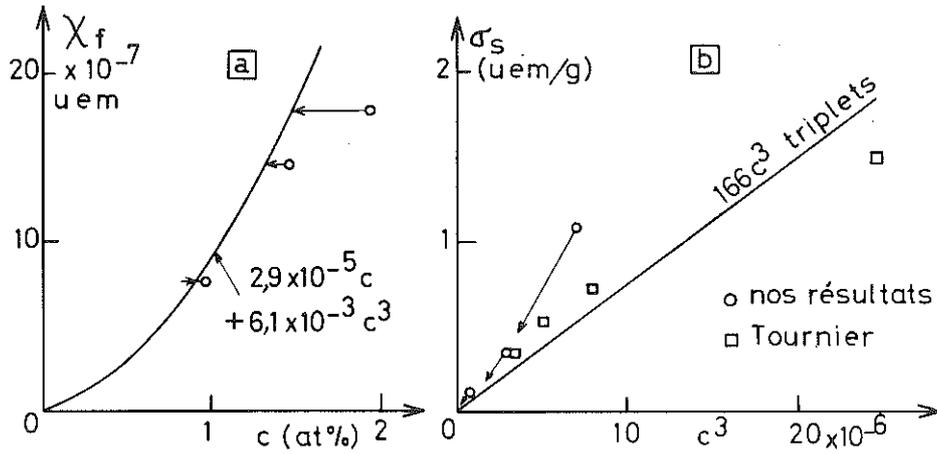


Figure 21 : a) Comparaison de la susceptibilité finale des alliages concentrés à celle des alliages dilués, en solution solide désordonnée, extrapolée aux fortes concentrations.  
 b) Aimantation à saturation des alliages concentrés. L'extrémité des flèches indique  $\chi_f$  et  $\sigma_s$  pour une concentration  $c$  de cobalt en solution solide.

## C O N C L U S I O N

---

L'étude de la préprécipitation proprement dite reste à faire. Cependant, nous sommes bien armés pour aborder cette étude. La démonstration est faite de la grande sensibilité de la méthode d'analyse ; on a pu mesurer des écarts au désordre parfait ne concernant qu'un atome de cobalt sur mille dans des alliages très dilués.

Les essais de traitements thermiques à diverses températures comprises entre 20 C et 500 C ont montré que l'étude de la préprécipitation devait se faire à partir de vieillissements à l'ambiante ; c'est une étude qu'a déjà entreprise J.P. Perrier.

Les mesures magnétiques effectuées sur des alliages bruts de coulée nous ont permis de déterminer les caractéristiques magnétiques de l'alliage idéal d'une part, les écarts de l'alliage réel à cet alliage idéal d'autre part.

Des traitements thermiques adéquats nous ont rapproché de l'alliage idéal ; pour l'obtenir, il faudra utiliser une méthode nouvelle, la pulvérisation cathodique, qui a déjà donné de bons résultats. Avec cette méthode, on pourra obtenir des alliages très proches du désordre parfait à des concentrations relativement importantes : les quantités à mesurer seront plus importantes, les conclusions quantitatives plus valables et plus sûres.

Nous avons mis en évidence que, dans les états de désordre obtenus de différentes façons (trempe à partir de 950 C, traitement A, traitement B), l'aimantation à saturation restait proportionnelle à  $c^3$  et ceci même à des concentrations fortes. Ces différents états sont malgré tout assez peu éloignés du désordre parfait et représentent les premiers stades de la précipitation : il semble donc que, dans ces premiers stades, la précipitation commence par un accroissement du nombre des triplets ; de plus, cette augmentation relative du nombre de triplets obéit à une cinétique indépendante de la concentration. Cette croissance du nombre de groupes de trois dure environ 2 H à 3 H lorsqu'on recuit à 500 C un alliage contenant 0,46 % de cobalt ; c'est le temps au bout duquel les courbes d'aimantations, qui, au départ, seaturent à 40 kOe, seaturent

à moins de 10 kOe et commencent à présenter une rémanente. Le nombre de triplets qui est de  $50 \text{ c}^3$  dans l'alliage idéal, de  $166 \text{ c}^3$  dans l'alliage trempé à partir de  $950 \text{ C}$  est alors d'environ  $600 \text{ c}^3$  à  $800 \text{ c}^3$ .

Par la suite, il semble que ces groupes de trois atomes sont stables et constituent les germes pour la suite de la précipitation. La phase finale de la précipitation est en effet un mécanisme bien décrit par une loi de Johnson-Mehl de croissance sans germination d'un nombre de précipités constants, de forme invariante.

Au cours de la précipitation, coexistent deux phases : la phase précipitée aux côtés de la phase dissoute ayant toutes les caractéristiques de la solution solide de départ.

En dernier lieu, l'énergie responsable de la stabilité des embryons de trois atomes de cobalt pourrait bien être d'origine magnétique aux tous premiers stades de la préprécipitation, les atomes de cobalt ayant par ailleurs des propriétés assez voisines des atomes de cuivre, et les problèmes d'interface et de cohérence avec le réseau ne se posant que beaucoup plus tard.

La corrélation entre préprécipitation et énergie magnétique a également été invoquée dans d'autres alliages (Cu Ni notamment : 1ère partie, chapitre I). D'une manière générale, d'autres types d'énergie pourraient donner lieu à des phénomènes semblables, ce qui donne à cette étude une portée plus générale qui justifie la poursuite du travail.

REFERENCES Cu Co

- 1 - B. TISSIER and R. TOURNIER, Sol. State Commun. 11, 895 (1972).
- 2 - J.L. THOLENCE and R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25, 867 (1970).
- 3 - E. BOUCAÏ, B. SOULETIE, J. PILON, J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. B3, 3834 (1971).
- 4 - J.P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24, 313 (1970).
- 5 - B. TISSIER and R. TOURNIER, Proceedings of the International Conf. of Magnetism, ICM-73, Moscou 4, 86 (1973).
- 6 - E.J. HAYES and P.A. BECK, Metallurgical Transitions 1, 3267 (1970).  
S. MISHRA and P.A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a) 19, 267 (1973).  
S. MISHRA and P.A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a) 22, 133 (1974).
- 7 - A. GUINIER, C.R. Acad. Sc. 206, 1641 (1938).  
A. GUINIER, Ann. Phys. 12, 161 (1939).  
PRESTON, Proc. Roy. Soc. 62, 63 (1938).
- 8 - A. BLANDIN and R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24, 397 (1970).
- 9 - A. JUNQUA, Thèse Doctorat d'Etat, POITIERS (1974).
- 10 - J. DELAFOND, Thèse Doctorat d'Etat, POITIERS (1974).
- 11 - O. BETHOUX, B. CORNUT et M. FERRARI, Revue de Physique Appliquée 5, 865 (1970).
- 12 - E.L. CHRISTENSON and C.A. DOMENICALI, J. Appl. Phys. 32, 2450 (1961).
- 13 - B. LOEGEL, Thèse Doctorat d'Etat, STRASBOURG (1974).
- 14 - R. GUERINOT and R. TOURNIER, Proceedings of the 21<sup>st</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia (1975).
- 15 - A. KNAPPWOST, Z. Physik Chem. 12, 30 (1957).
- 16 - J.D. LIVINGSTON, Trans. TMS-AIME 215, 566 (1959).
- 17 - D. TURNBULL, "Phase Changes", Solid State Physics 3, 226 (1956).
- 18 - I.S. SERVI and D. TURNBULL, Acta Metallurgica 14, 161 (1966).
- 19 - B. MANHES, Thèse Doctorat d'Etat, GRENOBLE (1971).
- 20 - R. TOURNIER, Thèse Doctorat d'Etat, GRENOBLE (1965).

**Proceedings of the 14th  
International Conference  
on Low Temperature Physics  
Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975**

**Volume 3 Low Temperature  
Properties of Solids**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio  
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



North-Holland Publishing Company — Amsterdam · Oxford  
American Elsevier Publishing Company — New York

L.098 MAGNETIC PROPERTIES OF  $\text{CuCo}$  SOLID SOLUTIONS WITH OR WITHOUT FERROMAGNETIC CLUSTERS.

B. Tissier and R. Tournier

Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures, B.P.166  
Centre de Tri, 38042 Grenoble-cedex, France.

The properties of  $\text{CuCo}$  alloys have been described by a simple model<sup>1</sup> in which isolated cobalt impurities are non-magnetic with a very high fluctuation temperature  $\theta$ . Pairs of first neighbor cobalt atoms are very nearly magnetic. Groups of three (or more) atoms carry a magnetic moment, even at very low temperatures. The magnetic properties of each entity were determined from measurements in a concentration region where the alloys were not perfectly disordered. Now we have used more dilute alloys ( $c < 0.5\%$ ) to have a more disordered solution, and high sensitivity magnetization measurements because of their weak magnetism. The characteristic properties of each entity are obtained, and it is possible to follow with magnetic measurements the preprecipitation phenomena resulting from annealing. We give some examples of information we can deduce about the solid solution, containing ferromagnetic precipitates.

The alloys were quenched from the liquid state in a water-cooled mould and analysed by absorption spectroscopy and by resistivity measurement at 4.2 K. The concentrations are 0.186, 0.278, 0.354, 0.462 at %.

The magnetization of a  $\text{CuCo}_c$  alloy (fig. 1) can be written for low  $c$  :

$$M(H) = M_1 c + M_2 c^2 + M_3 c^3 .$$

The initial susceptibility (fig. 2) is

$$\chi(T) = (C_1/\theta_1) c + [C_2/(T + \theta_2)] c^2 + (C_3/T) c^3 .$$

(for  $\theta_1 \gg T$  and  $\theta_3 \ll T$ ). The indices 1, 2, 3 are related to the properties of isolated atoms, of pairs, of groups of three.  $M_3$  is saturated in a 40 kOe field. Then in high fields, we obtain (fig. 3)

$$\chi/c = \chi_2(H) c + \chi_1$$

$\chi_1$  is assumed to be independent of the field and determined to be

$\chi_1 = (2.9 \pm 0.1) 10^{-5}$  emu/g oe. From  $(M - \chi_1 Hc)/c^2 = M_2 + M_3c$ , we determine  $M_2(H)$  and  $M_3 = 7.5 \times 10^4$  emu/g.  $M_2$  is still proportional to H, so we deduce  $\chi_2(H=0) = 6.1 \times 10^{-3}$  emu/g oe. We draw the straight lines  $(\chi_2(H=0)c^2 + \chi_1c)T$  as tangents to the  $\chi T(T)$  curves (fig. 2) to obtain  $C_3 = 12$  emu K/g oe. Lastly we plot  $c^2/(\chi - \chi_1c - c^3 C_3/T) = 1/\chi_2$  against  $T$  (fig. 4). For each concentration,  $\theta_2$  and  $C_2$  are approximately the same :  $\theta_2 = 68 \pm 4$  K as in the reference <sup>2</sup>,  $C_2 = 0.45$  emu K/g oe.

For the AuCo system <sup>3</sup> which tends to be more thoroughly disordered, we can distinguish the same entities :  $\chi_1$  (AuCo) is about five times larger ;  $\chi_2$  (AuCo) is two times larger and  $\theta_2$  (AuCo) is about two times smaller. If we assume that the pair concentration in CuCo is  $6c^2$ , we obtain from  $C_2$  an apparent spin  $2S = 2.64$  for each pair, a value to be compared with 2.35 in AuCo alloys : the number of pairs is nearly the value expected in a perfectly disordered alloy. Assuming that the apparent spin  $3S$  in the Curie constant  $C_3$  and in the saturation  $M_3$  are the same, we calculate a carrier concentration  $n = 166 c^3$  and  $3S = 2.6$ . This means that the number of groups of three is about three times larger than in a perfectly disordered alloy ( $n = 50 c^3$ ).

In order to reduce the number of these small clusters, the samples were annealed at 950°C for 3 hours and for 24 hours at 650°C, then quenched. This treatment reduced the concentration fluctuations and the number of defects and vacancies. The number of three-cobalt groups was halved, while the number of pairs only decreased by 6 %. This confirms that the pair concentration in our alloys is the concentration expected for a perfectly disordered alloy.

This type of interpretation has been rejected by Hayes and Beck <sup>4</sup> who attribute all the magnetic properties to ferromagnetic clusters. Our method enables us to distinguish the properties of the solid solution, even when ferromagnetic large clusters are present. In fig. 5, we have plotted the magnetization versus the external field for a  $c = 0.462$  at % CuCo alloy after ageing treatments at 500°C. The ferromagnetic part is saturated in 40 kOe. It corresponds after 256 hours of ageing to a concentration 0.34 % ( $\mu = 1.71 \mu_B$  per cobalt atom). The cobalt concentration in the solid solution is thus 0.12 %. The slope  $(\frac{dM}{dH})$  in a field H gives

the susceptibility of cobalt pairs and isolated atoms in this field, after correction for the copper diamagnetism  $\chi_{Cu}$ . We have plotted (fig. 6) against  $c$ , the value  $(dM/dH - \chi_{Cu})_{H=51 \text{ Koe}}$  obtained after each ageing treatment, together with the corresponding susceptibility of well disordered alloys of equivalent concentrations. We obtain a good superposition inside the measurement precision. Thus, we conclude that the cobalt atoms which are not included in the ferromagnetic regions belong to a well disordered solution.

These results indicate that it is possible to study the first steps of precipitation with the aid of magnetic measurements.

References:

1. R. Tournier, A. Blandin, Phys. Rev. Letters, 24, 397 (1970).
2. C. Blomberg, Källback and G. Malmström, International Conference on Magnetism, Moscow USSR, August (1973).
3. E. Boucaï, B. Souletie, J. Pilon, J.L. Tholence, R. Tournier, Phys. Rev. B 3, 3834 (1971).
4. E.J. Hayss, P.A. Beck, Met. Transactions, 1, 3267 (1970).

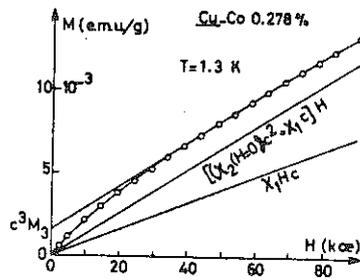


Fig. 1. Contribution of each entity to the total magnetization.

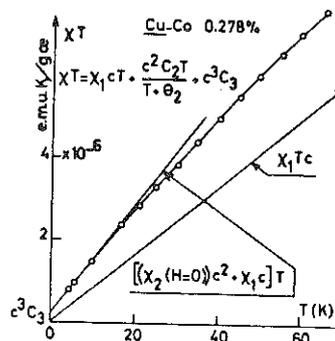


Fig. 2. Determination of the Curie constant  $C_3$ .

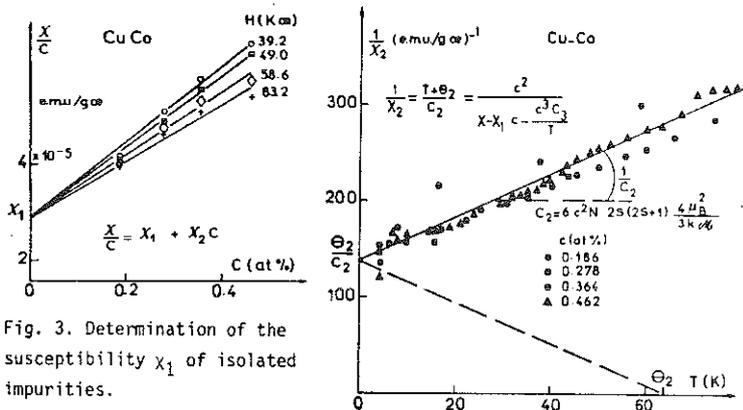


Fig. 3. Determination of the susceptibility  $\chi_1$  of isolated impurities.

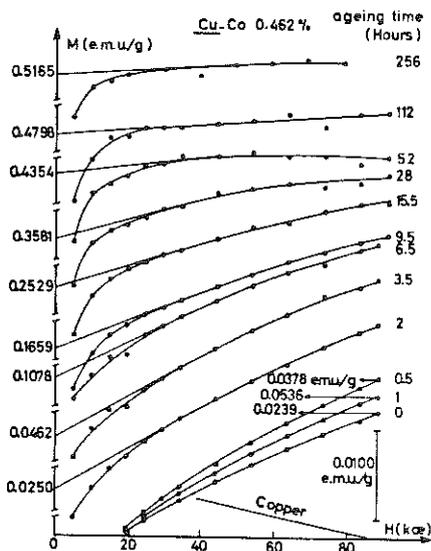


Fig. 5. Magnetization versus field for different ageing times.

Fig. 4. Inverse of the pair susceptibility  $1/\chi_2$  as a function of  $T$ .

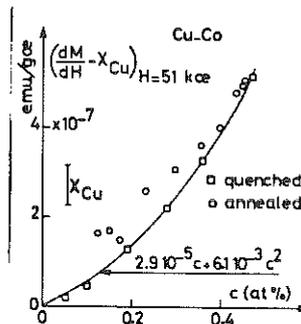


Fig. 6. Comparison of the susceptibility of the solid solution of well disordered and annealed alloys.

