

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE SPECIALITE EN PHYSIQUE

par

Juan Antonio CAREAGA

-°-

PROPRIETES MAGNETIQUES SIMPLES D'ALLIAGES TRES DILUES
DE MANGANESE DANS LE CUIVRE AUX TRES BASSES TEMPERATURES

-°-

Soutenue le 17 Janvier 1967, devant la Commission d'Examen

MM.	L. WEIL	Président
	A. LACAZE	
	P. AVERBUCH	Examineurs
	R. TOURNIER	

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

D O Y E N : M. WEIL L. Chaire de Thermodynamique

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	PAUTHENET R.	Professeur à titre personnel
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
KRAVITCHENKO J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	SILBER R.	Professeur à titre personnel
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
PARDE M.	Chaire d'Hydrologie Fluviale	KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques MPC
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DREYFUS B.	Professeur à titre personnel
BESSON J.	Chaire de Chimie	KLEIN J.	Professeur à titre personnel
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	VAILLANT F.	Professeur à titre personnel
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	ARNAUD P.	Chaire de Chimie MPC
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARJON R.	Professeur à titre personnel
OZENDA P.	Chaire de Botanique	BRISSONNEAU P.	Professeur à titre personnel
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	KOFLER F. (Mme)	Chaire de Byosynthèse de la Cellulose
GALVANI O.	Professeur à titre personnel	BARNOUD F.	
MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GIRAUD P.	Professeur sans chaire
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	GIDON P.	Professeur sans chaire
CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique	PERRET R.	Professeur sans chaire
REULOS R.	Professeur à titre personnel	BARBIER M.J. (Mme)	Professeur sans chaire
AYANT Y.	Professeur à titre personnel	SOUTIF J. (Mme)	Professeur sans chaire
GALLISSOT F.	Professeur à titre personnel	COHEN J.	Professeur sans chaire
Mlle LUTZ E.	Professeur à titre personnel	DEPASSEL R.	Professeur sans chaire
BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques	ANGLES D'AURIAC	Professeur sans chaire
BOUCHEZ R.	Professeur à titre personnel	DUCROS P.	Professeur sans chaire
LLIBOUTRY L.	Professeur à titre personnel	GASTINEL A.	Professeur sans chaire
MICHEL R.	Chaire de Géologie et Minéralogie	GLENAT R.	Professeur sans chaire
BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie	LACAZE A.	Professeur sans chaire
DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale	BARRA J.	Professeur sans chaire
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique	COUMES A.	Professeur sans chaire
DEBELMAS J.	Chaire de Géologie Générale	DEGRANGE C.	Professeur sans chaire
GERBER R.	Professeur à titre personnel	PEBAY-PEROULA	Professeur sans chaire
		PERRIAUX J.	Professeur sans chaire
		RASSAT A.	Professeur sans chaire
		ROBERT A.	Professeur sans chaire

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN	DUTTON G.	MATSUSHIMA Y.
	<u>MAITRES DE CONFERENCES</u>	
MM. BIAREZ J.P.	CAUQUIS G.	BONNETAIN L.
DODU J.	BONNET G.	LAURENT P.
HACQUES G.	BONNIER M.J.	CAUBERT J.P.
LANCIA R.	KAHANE A.	PAYAN J.J.
Mme KAHANE J.	DOLIQUE J.M.	Mme BERTRANDIAS F.
POLOUJADOFF M.	BRIERE G.	FONTANGES R.
DEPOMMIER P.	DESRE P.	LONGUEUE J.P.
DEPORTES C.	LAJZEROWICZ J.	NIVAT M.
Mme BOUCHE L.	VALENTIN P.	SOHM J.C.
SARROT-REYNAULD	BERTRANDIAS J.P.	ZADWORN Y.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI	KEYSTON J.	WAKIYAMA T.
-------------	------------	-------------

Je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le Doyen WEIL pour l'appui bienveillant qu'il n'a jamais cessé de m'accorder tout au long de ce travail.

Je témoigne ma vive gratitude à Monsieur TOURNIER, Chargé de Recherches, pour m'avoir initié à la recherche scientifique et dont la compétence et l'inlassable sollicitude ont été pour moi un précieux recours.

Que Monsieur le Professeur LACAZE trouve ici l'expression de ma gratitude pour ses conseils et l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur AVERBUCH, maître de Recherches, qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement d'une part, Monsieur BETHOUX, Ingénieur au C.N.R.S., pour la fabrication et l'analyse des échantillons et, d'autre part, les chercheurs et tout le personnel du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures pour l'aide amicale et efficace qu'ils m'ont apportée.

Ce travail a été accompli avec l'aide successive des bourses du Gouvernement Français, de l'Academia de la Investigacion Cientifica et de l'Instituto Nacional de la Investigacion Cientifica du Mexique.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	pages
INTRODUCTION.....	1
<u>PREMIERE PARTIE : DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	4
CHAPITRE I - Bobine de Champ Magnétique.....	6
I.1. - Choix et Caractéristiques.....	6
I.2. - Système de Refroidissement.....	7
I.3. - Etalonnage et Uniformité du Champ.....	9
CHAPITRE II - Appareillage Cryogénique.....	11
II.1. - Cryostat.....	11
II.2. - Cellule Etanche.....	11
II.3. - Système d'Extraction.....	14
II.4. - Contact Thermique Sel-Echantillon.....	15
II.5. - Résistance Thermométrique.....	15
II.6. - Système de Vide.....	17
CHAPITRE III - Mesure de l'Aimantation.....	18
III.1. - Principe de Mesure.....	18
III.2. - Conditions Imposées aux Mesures.....	18
III.3. - Bobine de Détection de l'Aimantation.....	19
III.4. - Circuit Galvanométrique.....	19
III.5. - Etalonnage du Circuit.....	22
CHAPITRE IV - Bobine Supraconductrice.....	24
IV.1. - Choix et Caractéristiques.....	24
IV.2. - Interrupteur Supraconducteur.....	25
IV.3. - Essais et Compensation du Champ de Fuites de la Bobine sans Fer.....	26
CHAPITRE V - Mesure de la Température.....	30
V.1. - Thermomètres Employés.....	30
V.2. - Thermomètre Magnétique.....	30
V.2.1. - Description.....	30
V.2.2. - Etalonnage.....	31
V.3. - Thermomètre à Résistance Electrique.....	34
V.3.1. - Caractéristiques.....	34
V.3.2. - Etalonnage.....	35
CHAPITRE VI - Considérations Diverses.....	38
VI.1. - Mesures aux Températures Supérieures à 1,2°K.....	38
VI.2. - Corrections aux Mesures.....	38
VI.3. - Pertes.....	40

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS.....	41
CHAPITRE VII - Etudes Antérieures Effectuées sur les Alliages Cu-Mn.....	42
VII.1. - Structure.....	42
VII.2. - Etudes Expérimentales.....	42
VII.2.1. - Chaleur Spécifique.....	42
VII.2.2. - Résistivité.....	44
VII.2.3. - Propriétés Magnétiques.....	44
VII.2.4. - Autres Propriétés.....	46
VII.3. - Etudes Théoriques.....	46
VII.3.1. - Structure Electronique.....	46
VII.3.2. - Interaction d'Echange (RKY).....	47
VII.3.3. - Interaction Résonance-Echange et Résonance-Résonance.....	47
VII.3.4. - Ordre de Grandeur de la Force du Couplage.....	49
VII.3.5. - L'Ordre Magnétique.....	49
VII.3.6. - Modèle de Marshall.....	51
VII.3.7. - Modèle de Klein-Brout.....	53
CHAPITRE VIII - Résultats Expérimentaux.....	56
VIII.1. - Les Echantillons.....	56
VIII.2. - Mesures de Résistivité.....	58
VIII.3. - Mesures Magnétiques.....	60
VIII.3.1. - Mesures d'Aimantation.....	60
VIII.3.2. - Susceptibilité Initiale et Paramagnétisme.....	67
VIII.3.3. - Aimantation Rémanente.....	70
CHAPITRE IX - Discussion des Résultats.....	73
IX.1. - Susceptibilité en Champ Nul et au Zéro Absolu.....	73
IX.2. - Chaleur Spécifique au Zéro Absolu.....	74
IX.3. - Application Numérique.....	75
IX.4. - Température de Néel et Largeur de la Distribution...	76
IX.5. - Energie d'Interaction.....	77
IX.6. - Rôle des Ailes de la Distribution $p(H_M, T)$	78
IX.7. - Aimantation Rémanente.....	80
CHAPITRE X - Anisotropie Unidirectionnelle Induite par un Champ Magnétique dans les Systèmes Dilués.....	81
X.1. - Champ Magnétique Appliqué de Manière Sensiblement Isotherme.....	81
X.2. - Champ Magnétique Appliqué Pendant le Refroidissement.....	83
X.3. - Discussion.....	87
CONCLUSION.....	89
ANNEXE I - Calcul de l'Aimantation des Echantillons.....	90
BIBLIOGRAPHIE.....	92

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

De nombreuses expériences sur les alliages Cu-Mn ont depuis longtemps mis en évidence l'existence d'interactions magnétiques à longue distance entre les atomes de manganèse. Ces interactions se manifestent par des propriétés simples : La température de Néel T_N définie soit par le maximum de susceptibilité initiale, soit par le maximum de chaleur spécifique, est proportionnelle à la concentration c . La chaleur spécifique C_p , aux températures inférieures à T_N , est indépendante de c et sensiblement linéaire avec la température.

De nombreuses théories ont expliqué ces phénomènes, qui sont d'ailleurs communs à tous les alliages dilués de métaux de transition dans les métaux nobles, sauf si l'impureté isolée ne porte pas de moment magnétique.

L'interaction entre les spins S_1 et S_2 de deux impuretés est, tant dans un modèle d'états d liés virtuels comme dans un modèle ionique, de la forme R K Y (Ruderman-Kittel-Yosida) :

$$E_{12} = \alpha \frac{\cos 2k_F r_{12}}{(k_F r_{12})^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2.$$

Cependant le facteur α est beaucoup plus grand pour le couplage par résonance (niveaux liés virtuels) et donne un bien meilleur accord avec les valeurs expérimentales du couplage.

L'interaction oscillante et décroissante avec le cube de la distance, donne lieu à une distribution des champs moléculaires $p(H_M, T)$ qui est symétrique par rapport à $H_M = 0$, tant qu'il n'y a pas de champ magnétique extérieur stabilisant une direction privilégiée. La fonction de distribution est caractérisée par sa largeur σ_M et par la densité des sites $p(0,0)$ pour $H_M = 0$ et $T = 0$. De cette symétrie de $p(H_M, T)$ il résulte, s'il n'y a pas d'anisotropie, un arrangement gelé des spins dans toutes les directions de l'espace, donc un ordre antiferromagnétique en moyenne des moments magnétiques.

Plusieurs auteurs ont développé la mécanique statistique des alliages du type Cu-Mn en se basant sur la forme RKY de l'interaction. Ces modèles expliquent qualitativement les résultats expérimentaux à basses températures ($T_N \approx c$, et C_p indépendante de c et linéaire avec la température). L'accord quantitatif est grossier car, pour calculer la densité des sites en champ nul dont dépend la chaleur spécifique à très basses températures, il est nécessaire de connaître la forme détaillée de $p(H_M, T)$. Ceci présente d'importantes difficultés théoriques et n'a été résolu que pour les cas les plus simples.

On doit donc employer d'autres méthodes pour calculer les paramètres de la distribution des champs moléculaires. Pour vérifier quantitativement les théories et pouvoir se décider sur le meilleur modèle il faut que $p(0,0)$ soit déterminé à partir de deux données expérimentales.

Des études récentes sur la chaleur spécifique jusqu'à $0,06^\circ\text{K}$ des alliages dilués de Cu-Mn, ont permis de

mesurer la valeur du terme linéaire en T et ainsi calculer $p(0,0)$ pour les différents modèles.

Si l'on montre que la susceptibilité initiale, qui dépend aussi de $p(0,0)$, est indépendante de la concentration, on pourra la combiner avec la chaleur spécifique et ainsi vérifier quantitativement si le modèle de la courbe $p(H_M, T)$ est fondé ou non.

Un autre problème encore obscur est celui de l'anisotropie induite dans les systèmes dilués par l'application d'un champ magnétique H pendant ou après le refroidissement.

Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques des alliages Cu-Mn pour les faibles concentrations et aux très basses températures, car la susceptibilité des alliages peu dilués n'est pas indépendante de la concentration.

Première Partie

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il existe diverses techniques pour étudier les propriétés magnétiques des corps à très basses températures^(1-3,44). Nous avons employé la méthode dite "par extraction"^(4,5) qui est d'ailleurs, d'usage courant dans notre laboratoire⁽⁶⁻⁸⁾, en la combinant avec une technique de désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique.

Bien qu'il existe déjà au laboratoire un appareil où des mesures d'aimantation dans 20 Koe peuvent être effectuées jusqu'à des températures de $0,05^{\circ}\text{K}^{(8)}$, il n'est pas adapté à notre travail car, d'une part ce champ magnétique est insuffisant pour saturer nos alliages, et, d'autre part, il ne permet pas de refroidir les échantillons jusqu'aux plus basses températures sous un champ magnétique.

Nous avons donc été amenés à construire entièrement un nouvel appareil réunissant les caractéristiques principales suivantes :

- Bobine sans fer permettant d'appliquer sur les échantillons des champs magnétiques élevés et uniformes,
- Cryostat à hélium liquide adapté aux techniques d'extraction et de désaimantation adiabatique,

- Circuit galvanométrique classique, à grande sensibilité, pour détecter l'aimantation des alliages,
- Possibilité de refroidir les échantillons depuis 300°K jusqu'à $0,05^{\circ}\text{K}$ dans un champ magnétique élevé,
- Thermomètres à sel paramagnétique et résistance de carbone pour mesurer la température des alliages au-dessous de 1°K .

L'appareil que nous avons construit a fait par ailleurs l'objet d'une publication⁽⁹⁾ ; nous reprendrons ici avec un peu plus de détails la description de ses divers constituants.

Chapitre I - BOBINE DE CHAMP MAGNETIQUE

I.1. Choix et Caractéristiques

On peut produire des champs magnétiques élevés et uniformes de deux façons principales : soit à l'aide des bobines supraconductrices, soit à l'aide des bobines sans fer. Même si avec les premières on peut créer des champs de l'ordre de 100 Koe assez facilement, nous avons retenu la deuxième solution car les bobines supraconductrices possèdent un champ rémanent qui interdit l'étude de l'aimantation rémanente des échantillons.

Nous avons donc construit une bobine sans fer dont nous rappellerons ici simplement les principales caractéristiques, car le calcul, la construction et l'installation des bobines semblables ont déjà été développées^(10,11) :

- Diamètre intérieur..... 90 mm
- Diamètre extérieur..... 360 mm
- Hauteur..... 370 mm
- Puissance maximum dissipée..... 600 Kw
- Champ maximum (pour $I = 2000A$)..... 40,6 Koe
- Uniformité axiale du champ maximum
sur 80 mm de longueur..... $\pm 0,5\%$

La bobine est constituée par deux enroulements branchés en parallèle, faits en fil méplat de cuivre émaillé. Elle est montée sur un chariot mobile en aluminium et peut être soulevée de 500 mm grâce à un système de quatre vérins hydrauliques.

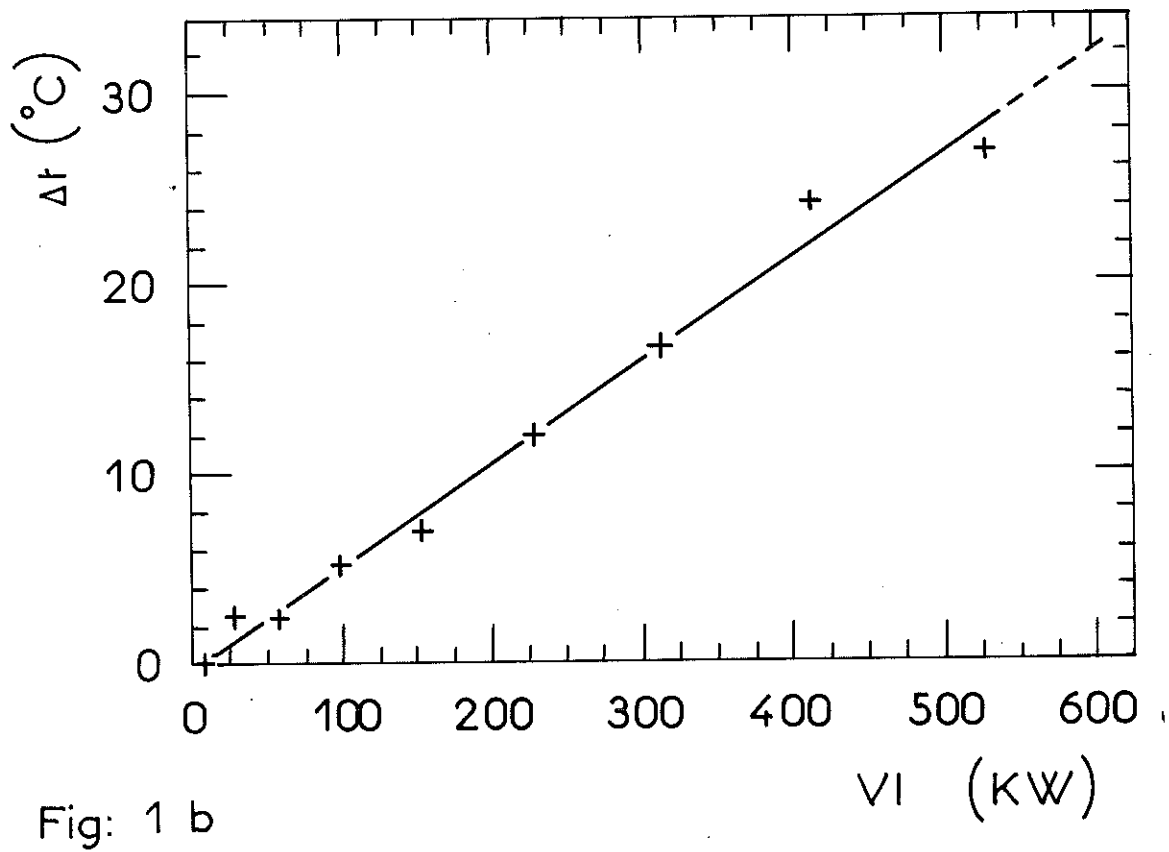
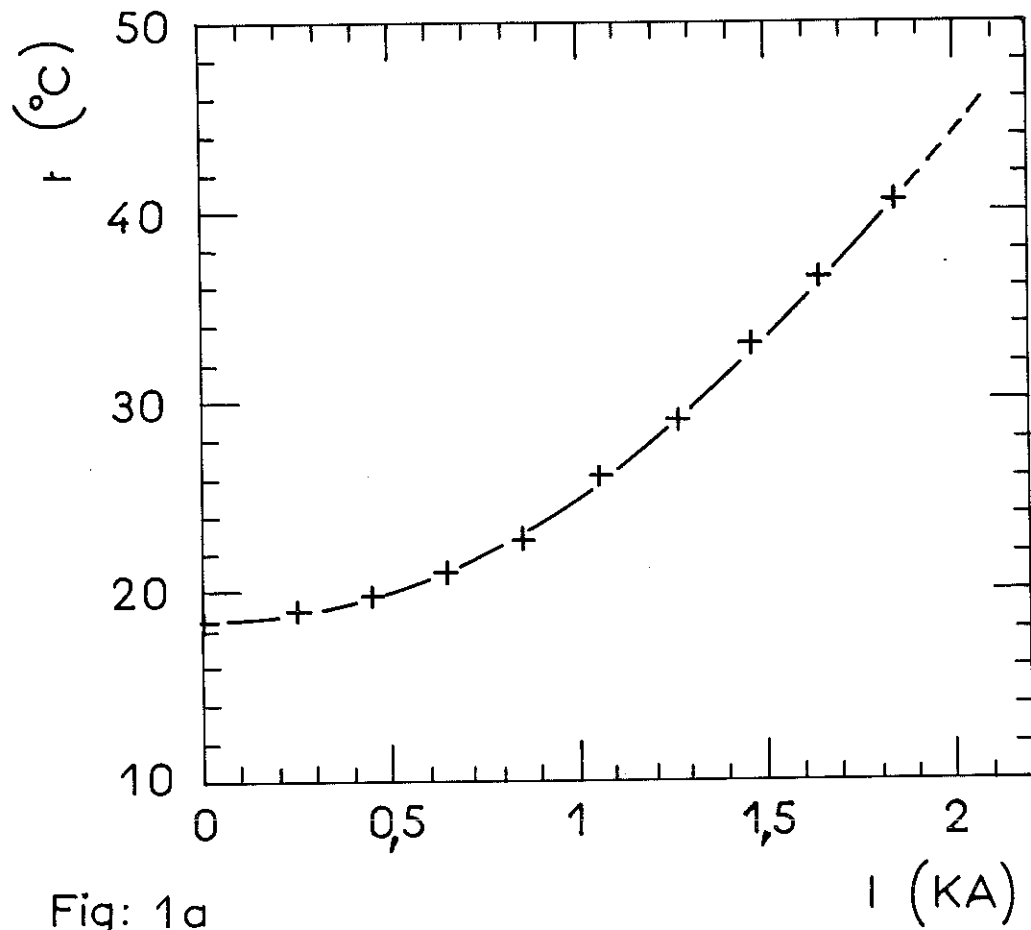
1.2. Système de Refroidissement

Le refroidissement de la bobine sans fer est assuré par de l'eau pure circulant dans un circuit fermé et régénérée en permanence par un échangeur d'ions. Cette eau est aussi refroidie dans un échangeur de température par l'eau de la nappe phréatique. Nous avons dû construire un échangeur à contre-courant de 600 Kw, car celui du laboratoire ne permettait d'éliminer qu'une puissance de 150 Kw⁽¹⁰⁾.

Des considérations d'espace au sous-sol du bâtiment nous ont amenés à construire un échangeur n'ayant que 23 m de longueur, au lieu de 26,60 m calculés, et ayant trois coudes à angle droit ; si bien que le rendement est légèrement inférieur et les pertes de charge un peu plus élevées que celles données par le calcul.

La figure 1a montre la variation de la température de l'eau pure à la sortie de la bobine sans fer, en fonction du courant que traverse la bobine. Les mesures ont été faites en fixant au tuyau de sortie de l'eau, le plus près possible du châssis de la bobine, une des soudures d'un thermocouple étalonné en chromel-alumel.

Pour mesurer la température moyenne du bobinage on mesure sa tension aux bornes en fonction du courant qui le traverse. La valeur de sa résistance, R_T , ainsi déterminée, nous permet de calculer la température à partir de la relation $R_T = R_0 (1 + \alpha t)$. La résistance de la bobine à la température de l'eau industrielle est de l'ordre de 0,13 Ω . Elle passe à 0,155 Ω si nous faisons circuler un courant de 1850 A. La figure 1b montre l'écart entre la température moyenne du bobinage et celle de l'eau de refroidissement en fonction de la puissance dissipée dans la bobine.



On remarque que pour une puissance de 600 Kw la température de l'eau est de l'ordre de 44°C, et celle du bobinage de l'ordre de 76°C.

1.3. Etalonnage et Uniformité du Champ

Nous avons étalonné le champ au centre de la bobine à l'aide d'un magnétomètre Newport type J qui a été contrôlé dans des champs stabilisés par résonance de protons. La précision de cet appareil est de $\pm 0,1\%$.

La valeur du courant qui traverse la bobine est obtenue en mesurant à l'aide d'un potentiomètre la tension aux bornes d'une résistance étalon placée en série avec la bobine.

Nous en déduisons pour la bobine un rapport :

$$H/I = 20,3 \text{ oe/A.}$$

La figure 2 montre la variation relative du champ le long de l'axe au centre de la bobine. Nous avons déterminé, à l'aide du même magnétomètre, que le champ est uniforme à $\pm 0,5\%$ sur 80mm de longueur et qu'il est toujours proportionnel au courant qui traverse la bobine.

./.

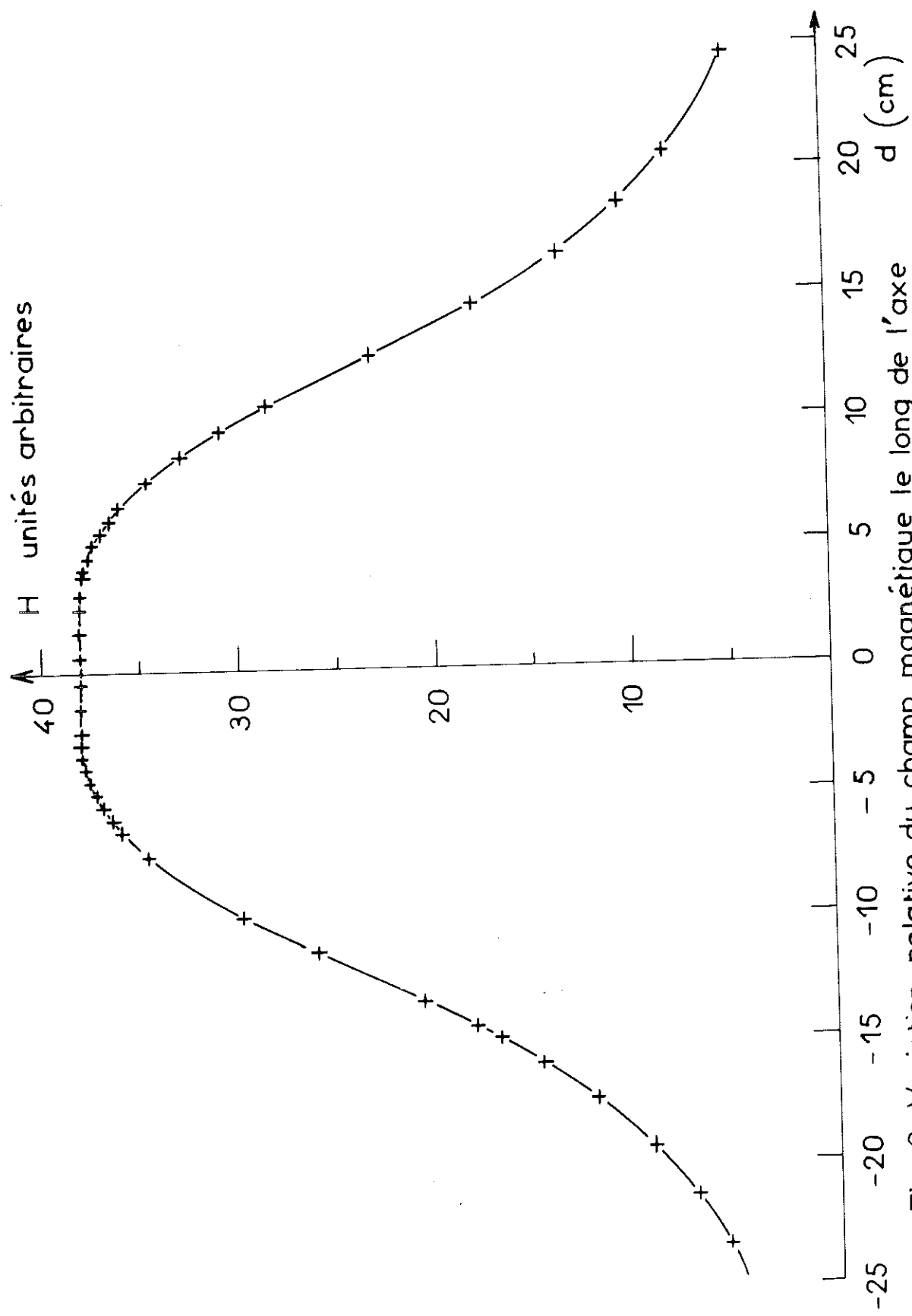


Fig: 2 Variation relative du champ magnétique le long de l'axe de la bobine sans fer

Chapitre II - APPAREILLAGE CRYOGENIQUE

II.1. Cryostat

Notre cryostat a été construit dans l'atelier de chaudronnerie du laboratoire. Il est entièrement métallique et comprend un vase à hélium liquide et un vase à azote liquide.

Dans la partie inférieure du vase à hélium liquide se trouvent les enroulements primaires et secondaires d'une bobine d'inductance mutuelle, une bobine supraconductrice et une bobine de détection de l'aimantation dans laquelle se déplace la cellule étanche contenant le système sel-échantillon (voir figure 3). Les deux sections de la queue du vase résultent d'un compromis entre les dimensions extérieures des bobines supraconductrices et de mesure de l'aimantation et la nécessité d'avoir le minimum possible d'hélium liquide au-dessous du réservoir (12).

Le cryostat, avec les différentes bobines et la cellule en place, a une capacité de 3,8 litres. Il peut conserver l'hélium liquide pendant plus de 30 heures.

Le schéma d'ensemble de l'installation (figure 4) montre clairement comment la pression au-dessus du bain est réglée et les vapeurs d'hélium récupérées.

II.2. Cellule Etanche

Le système sel-échantillon est fixé rigidement à l'intérieur d'une cellule étanche ou calorimètre par des tubes de nylon de 0,7 à 2 mm d'épaisseur (figure 3).

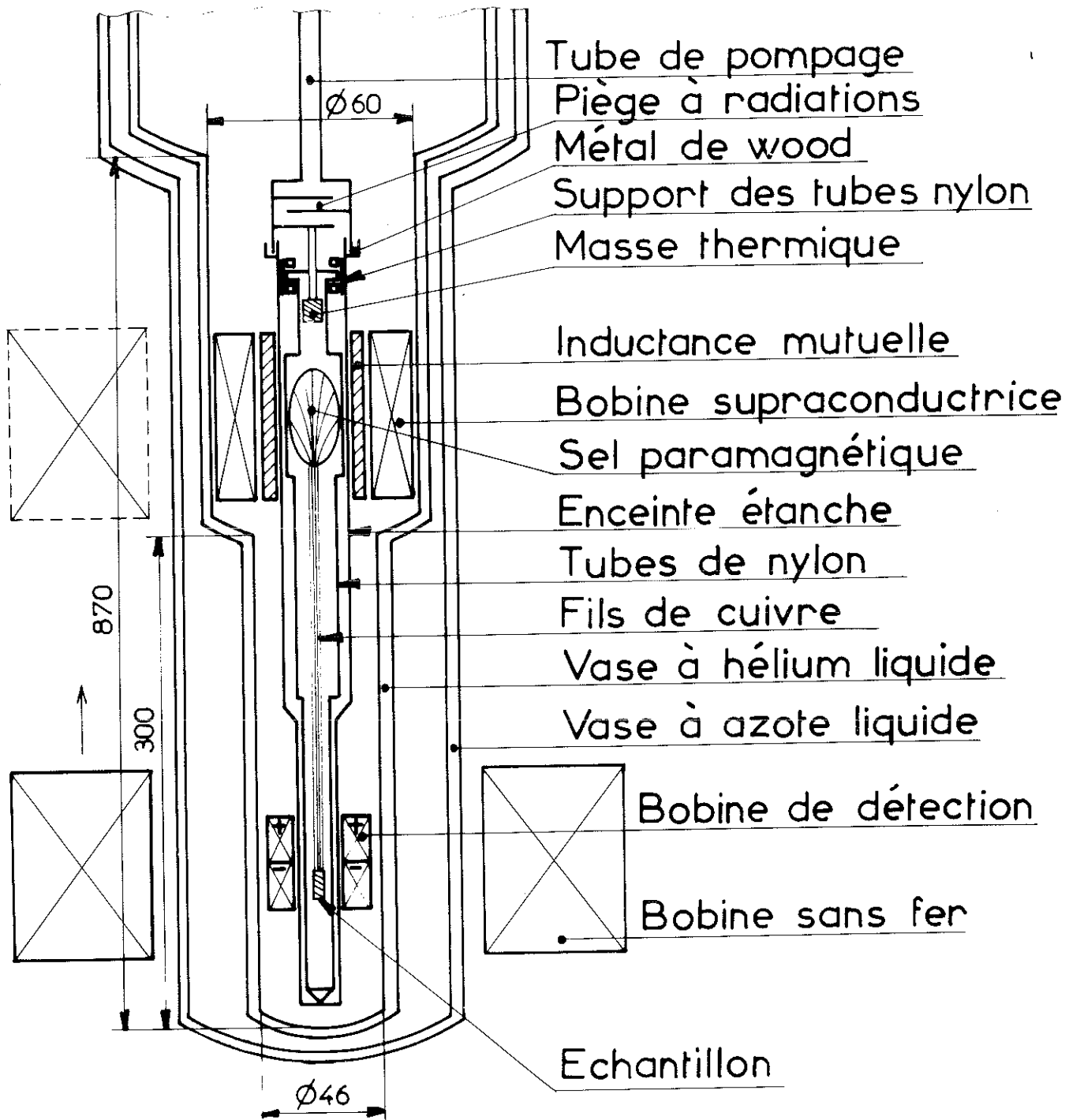


Fig.3 Cryostat.

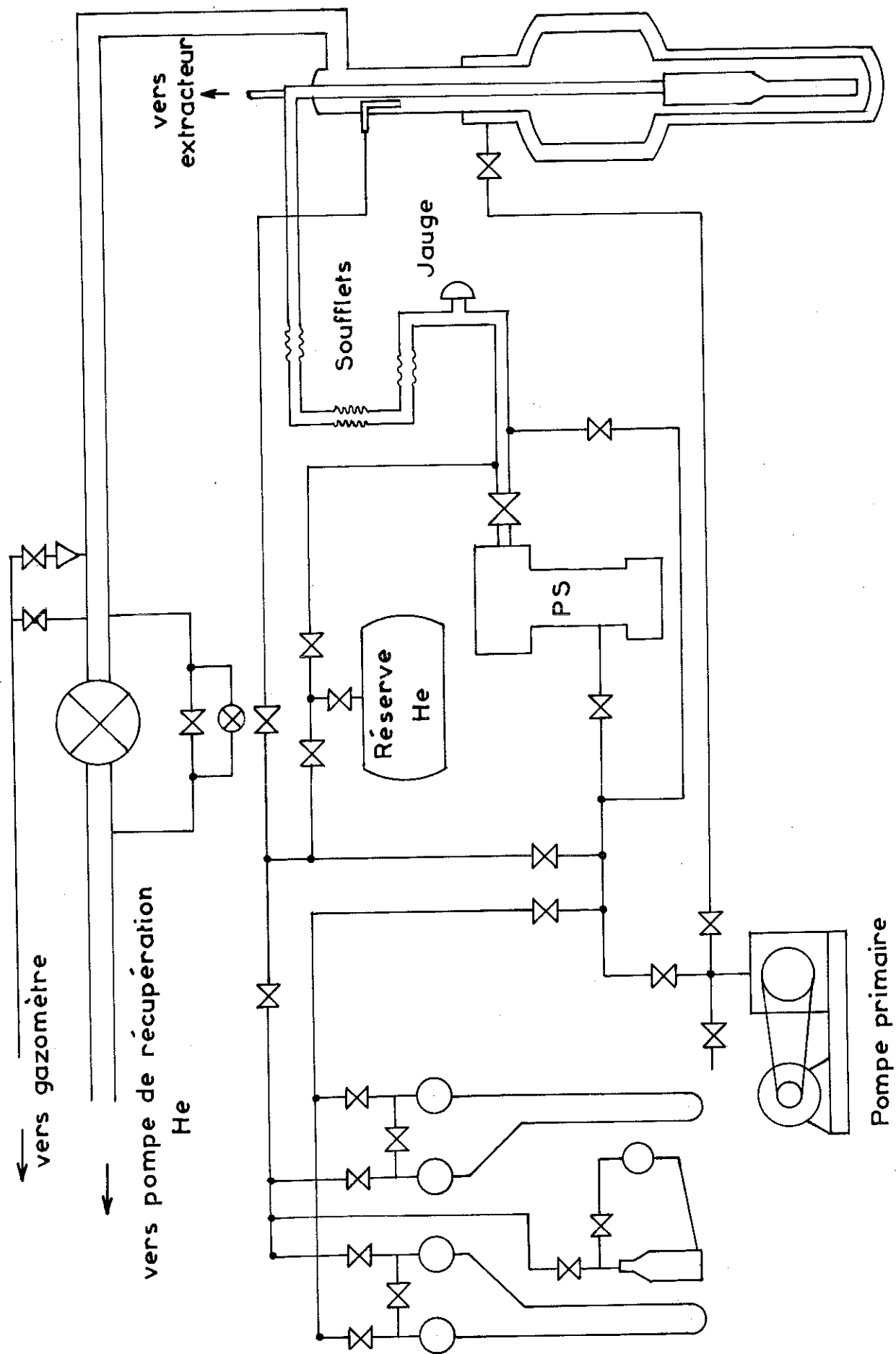


Fig: 4 Schéma d'ensemble

L'emploi de fils de nylon pour soutenir le sel conduirait à des échauffements énormes à cause de l'énergie apportée par les vibrations des fils pendant une extraction.

La cellule est constituée par du tube de laiton de 800mm de longueur et faite en deux sections de 27mm et 19 mm de diamètre. Cette longueur correspond à la distance sel-échantillon, soit 480mm, plus 160mm à chaque extrémité pour permettre l'isolement thermique du sel et l'extraction d'un cylindre très long, dans le but d'éliminer toute influence possible du laiton sur les mesures d'aimantation.

Un tube de laiton soudé au métal de Wood à la cellule assure sa fermeture étanche. Ceci permet de monter et de démonter les échantillons facilement. Dans ce tube se trouve un système de chicanes disposées en quinconce et qui sert de piège à radiations.

II.3. Système d'Extraction

Un tube en acier inox de 10 mm de diamètre permet de faire le vide dans la cellule et sert aussi de tige d'extraction. Il coulisse au sommet du cryostat à l'intérieur d'un système à deux joints toriques assurant l'étanchéité.

Le déplacement de l'ensemble est produit par un système mécanique bielle-manivelle qui transforme le mouvement de rotation d'un moteur électrique en un mouvement de translation de la tige d'extraction⁽¹³⁾. Ce système permet d'augmenter et de diminuer uniformément la vitesse de translation de façon à avoir une vitesse nulle à la fin d'une extraction.

II.4. Contact Thermique Sel-Echantillon

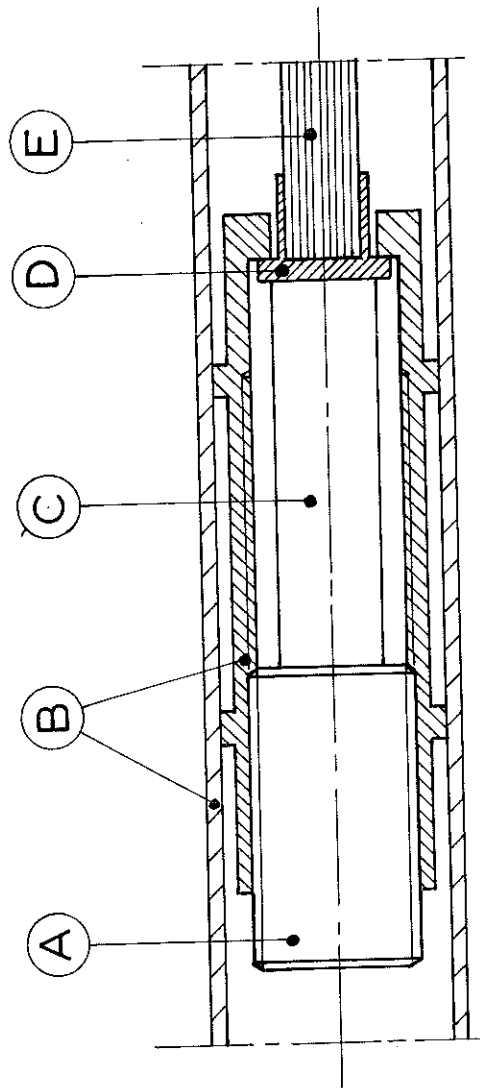
Le sel est relié à l'échantillon par 700 fils de cuivre électrolytique de 0,15mm de diamètre, qui assurent sa mise en température.

Comme sel, nous avons choisi l'alun de fer ammonium. Il est cristallisé autour des fils de cuivre, régulièrement répartis dans un moule cylindrique en nylon. Ensuite le sel est ramené à la forme d'un ellipsoïde de dimensions $2a = 85\text{mm}$ et $2b = 17\text{mm}$. Le contact fils de cuivre-échantillon est réalisé par pression : les fils de cuivre sont soudés à un disque de cuivre de 38mm^2 de section et 1mm d'épaisseur. Le contact thermique est assuré par la contraction à basses températures d'une pièce de nylon qui serre l'échantillon contre le disque de cuivre (figure 5a).

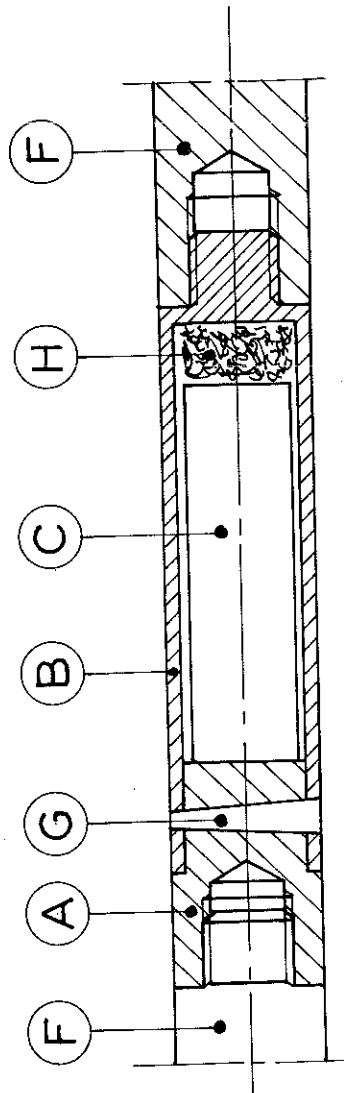
II.5. Résistance Thermométrique

A l'intérieur du sel se trouve une résistance de carbone qui est employée comme thermomètre secondaire. Elle est placée dans un petit tube de cuivre qui est soudé à l'argent aux fils de cuivre. La résistance et le tube sont entourés par de la graisse Apiezon type N pour assurer le contact thermique avec le sel.

La valeur de la résistance est mesurée par une méthode de trois fils. Les fils en cuivre de 0,1mm de diamètre sont introduits dans le tube de pompage par des perles en verre qui sont placées à l'extérieur du cryostat. Dans la cellule, les fils sont mis à la température du bain d'hélium liquide par un système de bornes collées à l'araldite à une couronne en cuivre. Cette couronne, qui sert de masse thermique, est reliée à la chicane inférieure du



a/ Pour $T \leq 1,2^{\circ}\text{K}$



b/ Pour $T \geq 1,2^{\circ}\text{K}$

- (A) Pièce de serrage (nylon)
- (B) Tube de nylon
- (C) Echantillon
- (D) Disque de cuivre
- (E) Fils de cuivre
- (F) Tige en plexiglass
- (G) Goupille conique (nylon)
- (H) Coton

Fig. 5 Porte-échantillons

piège à radiations par trois tiges de cuivre (voir figure 3). La liaison entre la résistance de carbone et les bornes est réalisée par trois fils de constantan de 0,05mm de diamètre et ayant une longueur de 400mm afin de limiter l'apport de chaleur vers le sel.

II.6. Système de Vide

Le tube de pompage de la cellule est raccordé à l'extérieur du cryostat à un système de soufflets métalliques qui permettent le déplacement correct de l'ensemble (voir figure 4). Les soufflets sont branchés à un groupe de pompage constitué d'une pompe à diffusion à vapeur d'huile d'un débit de 110 l/sec à 10^{-4} torr et d'une pompe mécanique à palettes d'un débit de $5\text{m}^3/\text{h}$.

Avec cet aménagement il est possible d'établir dans le circuit extérieur au vase, un vide de 2×10^{-6} torr, détecté par une jauge à ionisation placée entre la pompe à diffusion et les soufflets métalliques.

Chapitre III - MESURE DE L'AIMANTATION

III.1. Principe de Mesure

La méthode de mesure de l'aimantation que nous avons adoptée est celle dite "par extraction"⁽⁴⁾. Elle consiste essentiellement en un déplacement rapide de l'échantillon du centre d'une demi-bobine au centre d'une deuxième enroulée en sens inverse, l'échantillon étant soumis à un champ H constant et uniforme sur toute la distance d'extraction.

Les deux demi-bobines sont connectées en série dans un circuit comprenant un galvanomètre balistique. L'élongation du galvanomètre au cours d'une extraction est proportionnelle à la variation de flux dans la bobine de détection donc à l'aimantation de l'échantillon.

III.2. Conditions Imposées aux Mesures

Il est important que l'échantillon déplacé reste dans la zone du champ maximum afin qu'il ne se désaimante pas, sinon il serait nécessaire d'effectuer après chaque extraction une nouvelle saturation. Or, en-dessous de $1^{\circ}K$ il n'est pas possible d'appliquer le champ maximum autant de fois qu'on le désire : les effets irréversibles, les courants de Foucault apportent une énergie non négligeable qui a pour effet d'échauffer le système échantillon - sel paramagnétique. Une courbe d'aimantation doit être établie dans le temps le plus court.

Les vibrations de la bobine sans fer, dues au passage de l'eau de refroidissement, créent des variations du champ magnétique qui se traduisent par des variations de flux à l'intérieur de la bobine de détection de l'aimantation. Nous avons donc ajouté des bobines de compensation au circuit de mesure.

III.3. Bobine de Détection de l'Aimantation

La bobine de mesure, réalisée avec du fil de cuivre émaillé de 0,1mm de diamètre, est constituée par deux solénoïdes identiques mais enroulés en sens inverse.

La figure 6 montre que la courbe de champ de la bobine de détection varie le long de l'axe d'une manière symétrique par rapport à l'origine. De cette façon la compensation est déjà réglée en grande partie à la construction.

La résistance de la bobine est de 4480Ω à la température ambiante, 580Ω à 77°K et 49Ω aux températures de l'hélium liquide, en l'absence de champ magnétique. La figure 7 montre la variation de la résistance de la bobine à $4,2^\circ\text{K}$ en fonction du champ magnétique appliqué. Il est nécessaire de tenir compte de cette magnétorésistance dans la détermination de l'aimantation à toutes les températures.

III.4. Circuit Galvanométrique

La figure 8 montre le circuit de mesure de l'aimantation qui comprend la bobine de mesure (B.M), un galvanomètre balistique (G.B.) Kipp A 54 de 10 sec de période et 50Ω de résistance critique et des résistances variables en série (R_s) et en parallèle (R_p) permettant de modifier la sensibilité. Le secondaire d'une inductance mutuelle étalon-née (I.M) est mis en série avec l'ensemble du circuit. L'établissement ou la coupure d'un courant continu dans son primaire permet d'étalonner la sensibilité en flux du circuit galvanométrique pour chaque valeur des résistances employées dans les mesures d'aimantation⁽⁷⁾.

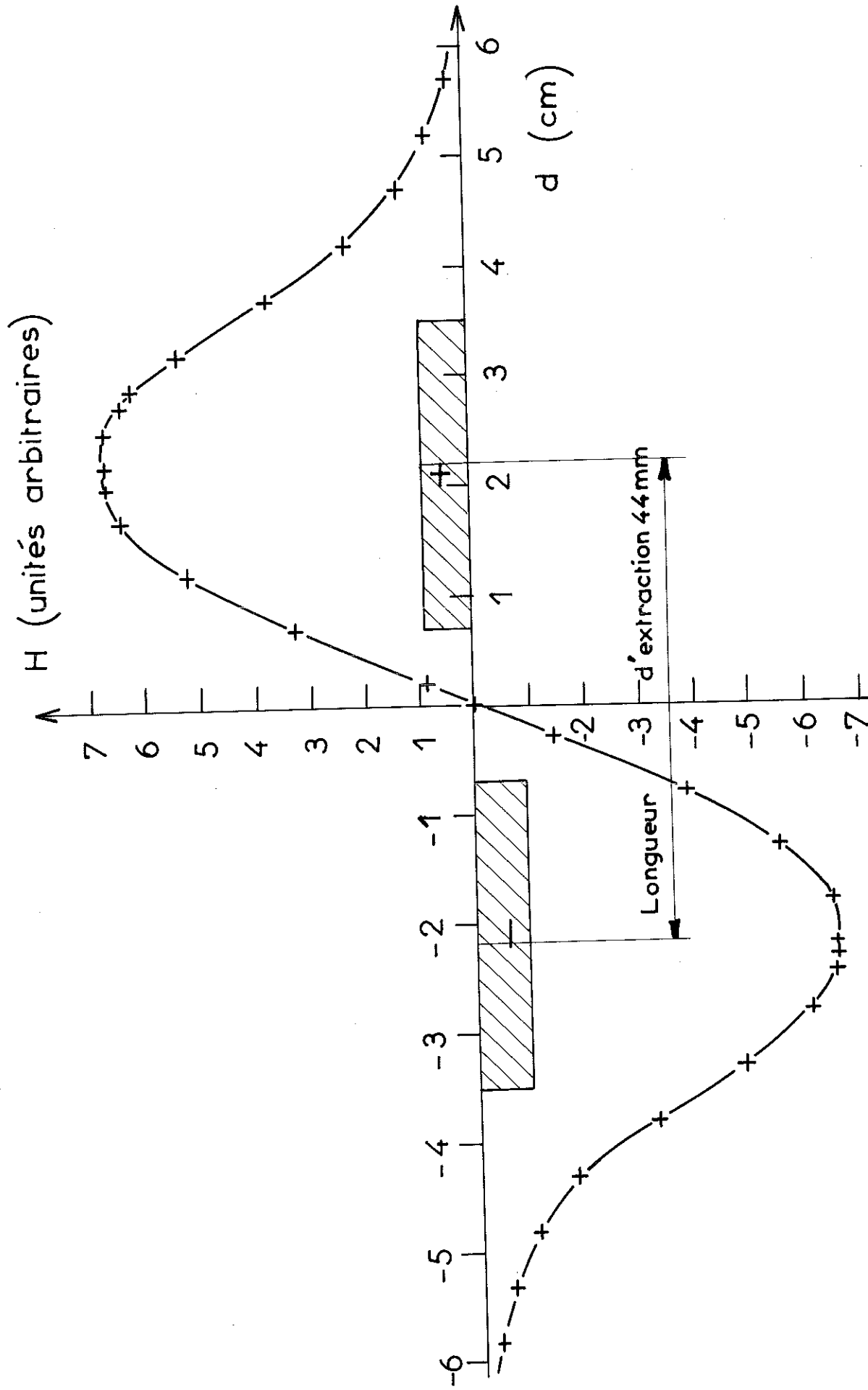


Fig: 6 Courbe de champ de la bobine de détection

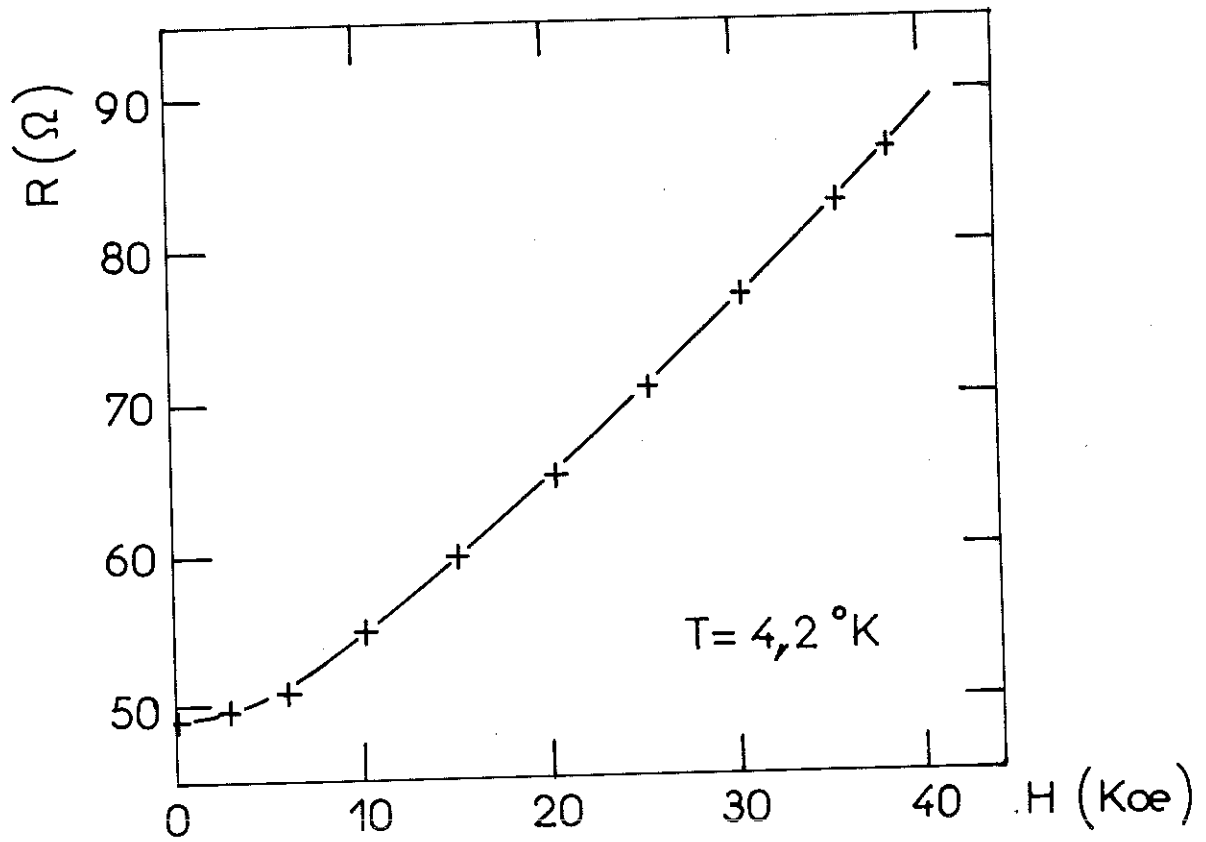


Fig 7 Magnétorésistance de la bobine de détection

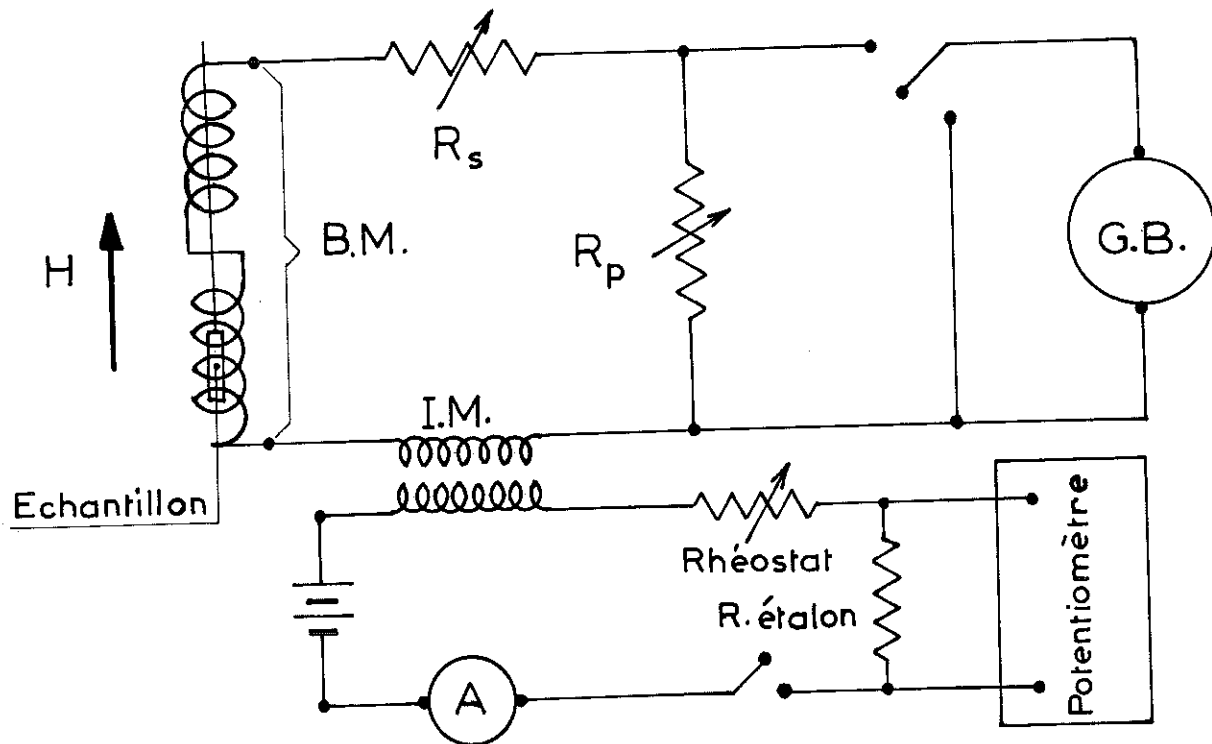


Fig: 8 Circuit du galvanomètre.

La lecture de la déviation du spot lumineux du galvanomètre se fait sur une règle en plastique dépolie de 50 cm de longueur et située à 2,2m de distance du galvanomètre.

La sensibilité maximale du circuit de mesure est de $4,5 \times 10^{-4}$ uem/mm de déviation.

III.5. Etalonnage du Circuit

L'aimantation par gramme σ des échantillons est donnée par la formule suivante (voir annexe I) :

$$\sigma = a \frac{i_o}{\theta_o} \frac{\theta}{p} ,$$

où θ_o est la déviation du galvanomètre en mm quand on coupe un courant i_o en mA dans le circuit du primaire de l'inductance mutuelle ; θ la déviation en mm pendant une extraction et p le poids en grammes de l'échantillon.

Le coefficient a a été déterminé en mesurant l'aimantation à saturation de plusieurs échantillons de fer pur et d'un monocristal de nickel pur. La figure 9 montre la variation de ce coefficient en fonction de la longueur et du diamètre des échantillons.

./.

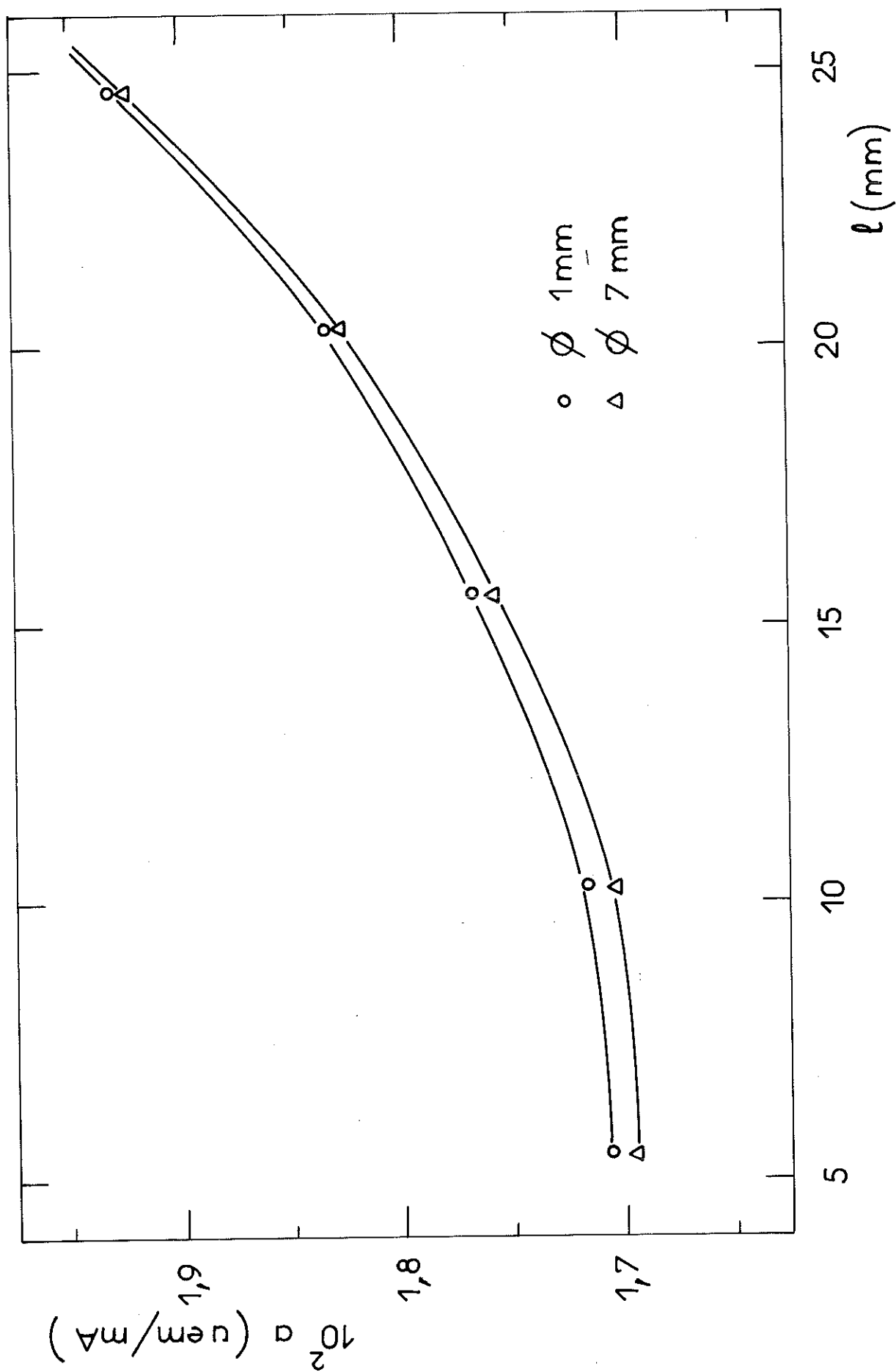


Fig: 9 - Etalonnage du circuit de mesure en fonction de la longueur et du diamètre des échantillons à $T = 4,2^\circ \text{K}$

Chapitre IV - BOBINE SUPRACONDUCTRICE

IV.1. Choix et Caractéristiques

Nous employons une bobine supraconductrice pour créer le champ magnétique nécessaire à la désaimantation adiabatique du sel paramagnétique car, le montage expérimental possédant ainsi deux bobines de production des champs, présente deux grands avantages :

- Il est possible de refroidir les échantillons depuis la température ambiante jusqu'à $0,05^{\circ}\text{K}$ sous un champ magnétique de 40 Koe.

- Comme nous le verrons plus loin, la bobine supraconductrice en court-circuit sert d'écran pour protéger le sel du champ de fuite de la bobine sans fer.

La bobine mesure 150mm de longueur, 39mm de diamètre intérieur et 57mm de diamètre extérieur. Elle est constituée par 9150 spires de fil supraconducteur de $\text{Nb}_{75}\text{-Zr}_{25}$ cuivré de 0,25mm de diamètre. Elle a été construite selon la technique standard du laboratoire⁽¹⁴⁾ : le fil est bobiné par couches, les spires dans une couche étant jointives. Le bobinage est isolé du support en laiton par une feuille de Vetronite. On emploie aussi du ruban de Vetronite de 5mm de largeur et des faux-flasques de Leucoflex pour isoler les bords du bobinage des flasques du support. Après chaque couche de spires, on applique sur le fil une pâte faite à base de graisse à vide et poudre de silice et ensuite une feuille de Mylar qu'on a aussi enduit de pâte de silice.

De cette façon les spires sont entourées au maximum par cette pâte qui a pour objet d'améliorer les échanges thermiques et d'assurer la rigidité du bobinage à basses températures⁽¹⁵⁾.

IV.2. Interrupteur Supraconducteur

La bobine est placée à l'intérieur du vase à hélium liquide entourant complètement le sel. Les fils d'amenée du courant entre les perles en verre à l'extérieur du cryostat, et la bobine sont en cuivre nu et ont été enroulés en hélice de façon à accroître les échanges thermiques avec les vapeurs froides d'hélium qui remontent du bain.

Etant donnée l'impossibilité de souder directement les fils de cuivre aux fils supraconducteurs sans que ceux-ci perdent leurs propriétés, la liaison entre les deux est effectuée par des contacts mécaniques à pression : le fil supraconducteur est serré entre deux plaques de cuivre indées, sur une desquelles on a préalablement soudé à l'argent un fil de cuivre. Le dépôt d'une couche d'indium (métal supraconducteur en-dessous de 3,4 °K) sur les plaques a pour effet de diminuer la résistance de contact. Le serrage se fait au moyen de deux vis en acier et de rondelles Belleville.

Les deux contacts mécaniques sont reliés par un fil supraconducteur de 120mm de longueur qui sert à court-circuiter la bobine. On enroule une centaine de spires constituées par du fil de constantan de 0,05mm de diamètre sur 25mm de fil supraconducteur et le solénoïde ainsi formé est enveloppé par de l'Araldite. L'effet Joule dû à un courant de 16m A dans la bobine de constantan (elle a une

résistance de $100\ \Omega$ à $1,2^\circ\text{K}$) suffit à rendre le fil supraconducteur normal et à ouvrir ainsi le circuit de la bobine supraconductrice.

IV.3. Essais et Compensation du Champ de Fuite de la Bobine sans Fer.

D'après le calcul, la bobine supraconductrice peut produire un champ magnétique au centre de $725\ \text{oe/A}$. Nous avons contrôlé qu'il est uniforme à mieux que 1% sur 35mm de longueur.

La bobine est alimentée par une source de courant continu et fonctionne généralement avec un courant de $27\ \text{A}$ (soit un champ magnétique de l'ordre de $20\ \text{Koe}$ pour la désaimantation adiabatique). La bobine ne présente pas d'effets d'accomodation.

La figure 10a montre la variation axiale du champ rémanent au centre de la bobine supraconductrice, après coupure d'un champ de $20\ \text{Koe}$. On constate donc qu'à la fin de la désaimantation adiabatique le sel ne se trouve pas en champ nul mais dans un champ maximum de l'ordre de $30\ \text{oe}$.

La figure 10b donne le champ magnétique sur le sel après application et coupure de $40\ \text{Koe}$ dans la bobine sans fer, la bobine supraconductrice n'ayant pas été traversée par un courant et étant restée court-circuitée en permanence. On remarque que le champ rémanent de la bobine supraconductrice sur le sel est inférieur à 6oe après que

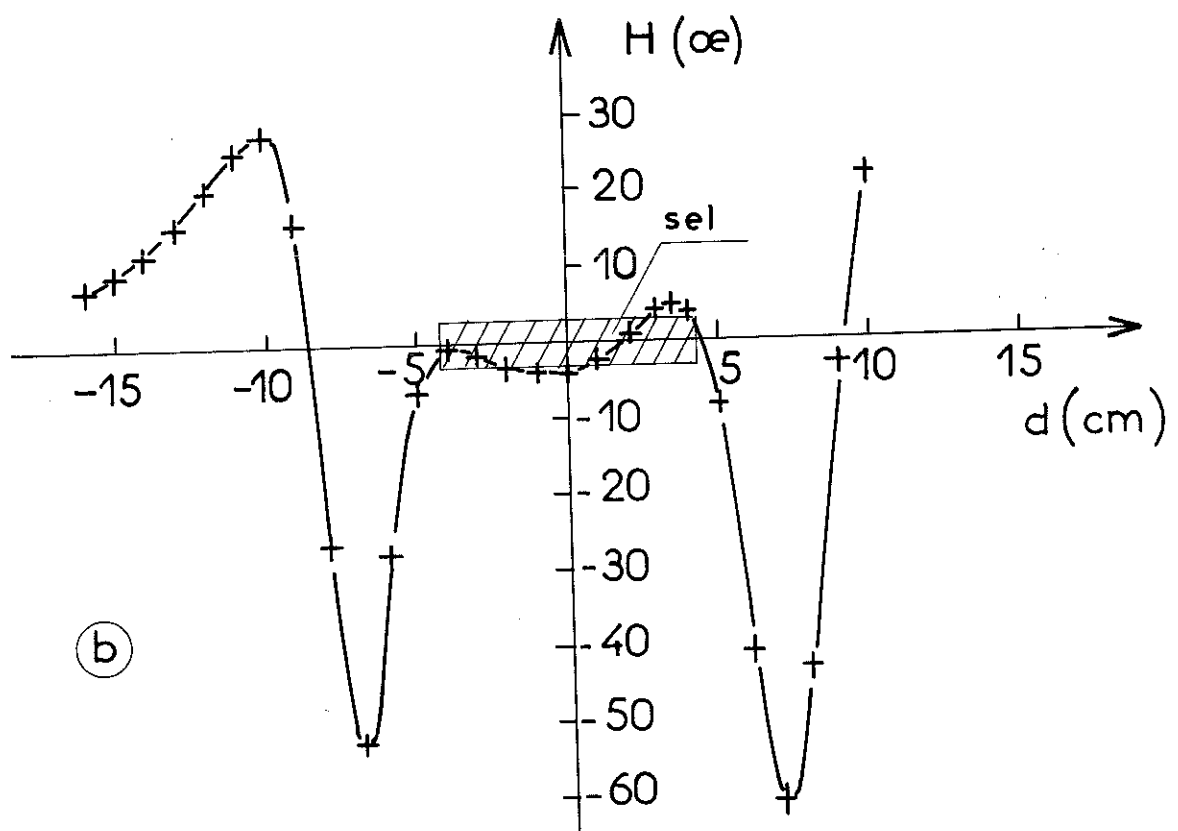
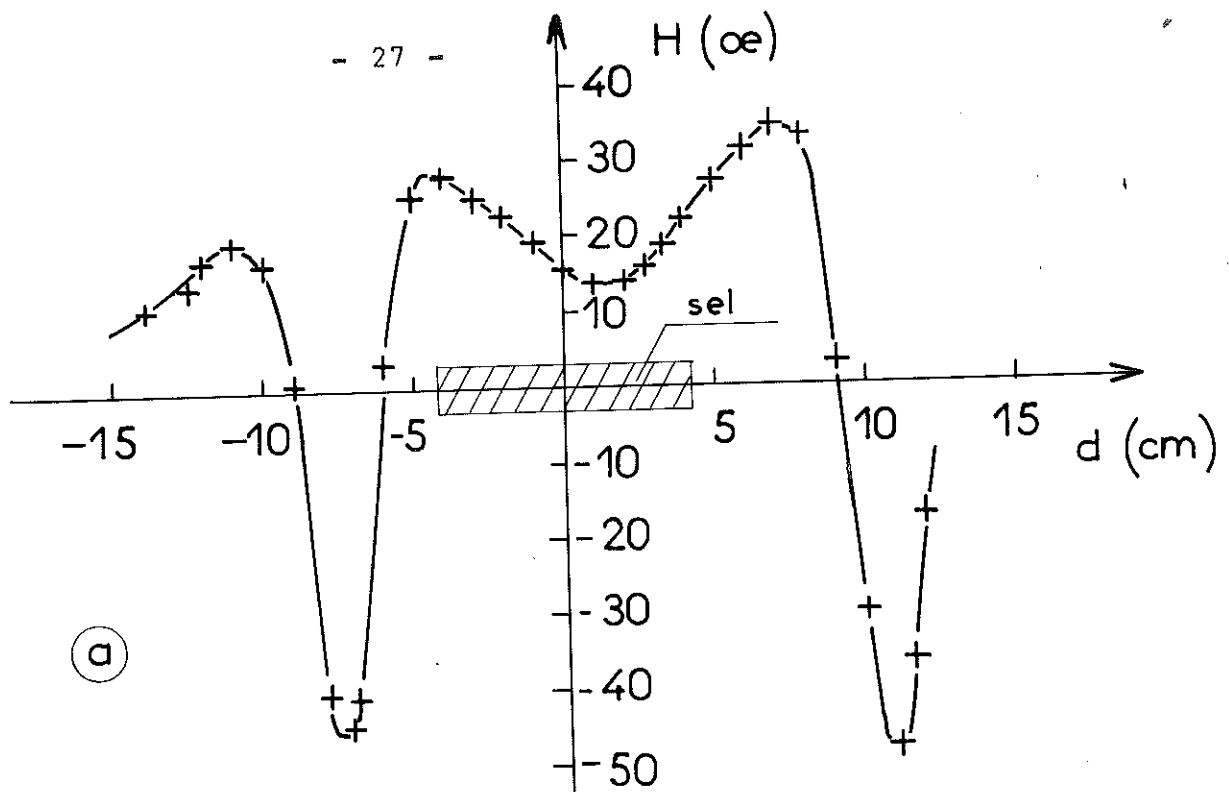


Fig:10 Distribution axiale du champ rémanent de la bobine supraconductrice.

l'on a décrit une courbe d'aimantation aux très basses températures.

On constate sur la figure 11 le rôle d'écran que joue la bobine supraconductrice par rapport au champ de fuites de la bobine sans fer : pour un champ de 38 Koe au centre de cette dernière, la bobine supraconductrice en court-circuit fait passer le champ sur le sel d'un maximum de 1100 oe à - 250 oe.

Une géométrie adéquate de la bobine supraconductrice permettrait d'éliminer complètement le champ de fuite de la bobine sans fer sur toute la longueur du sel paramagnétique.

./.

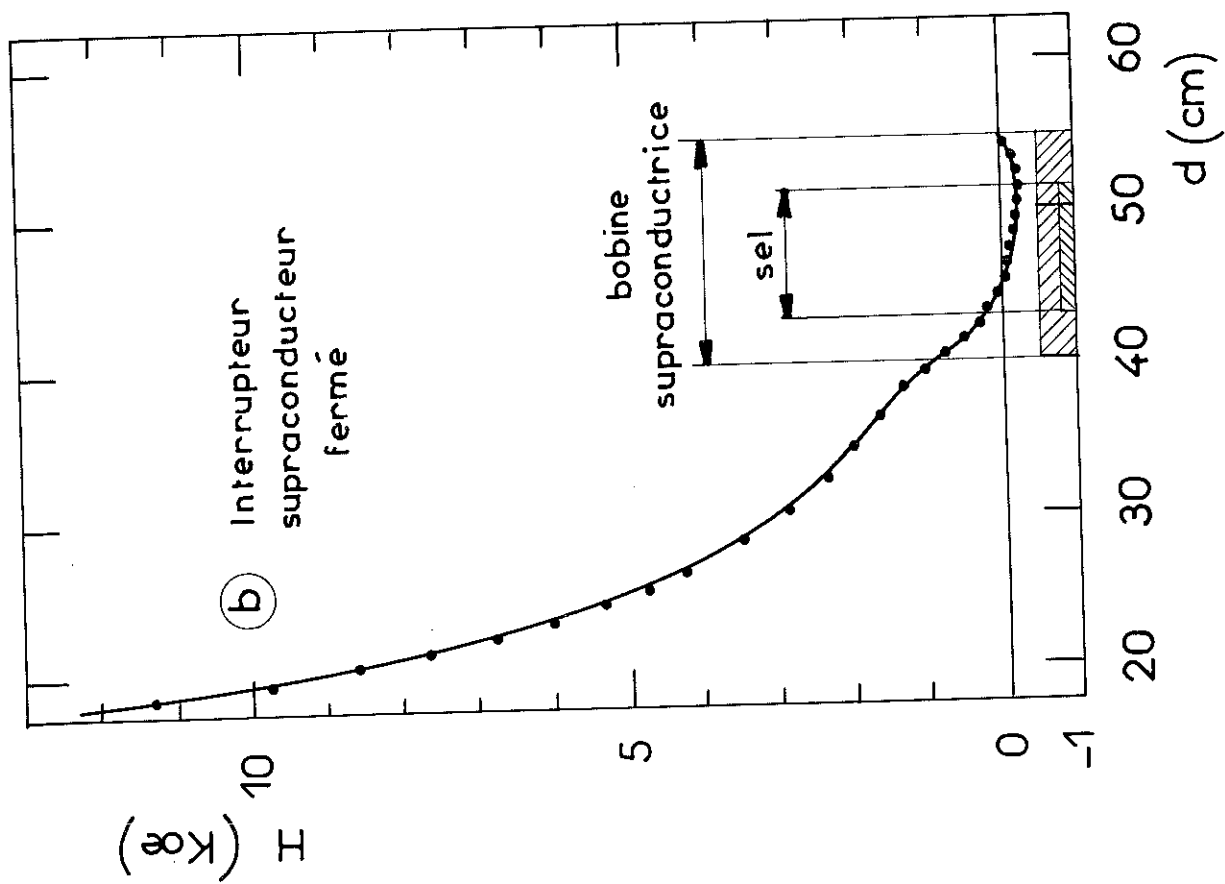
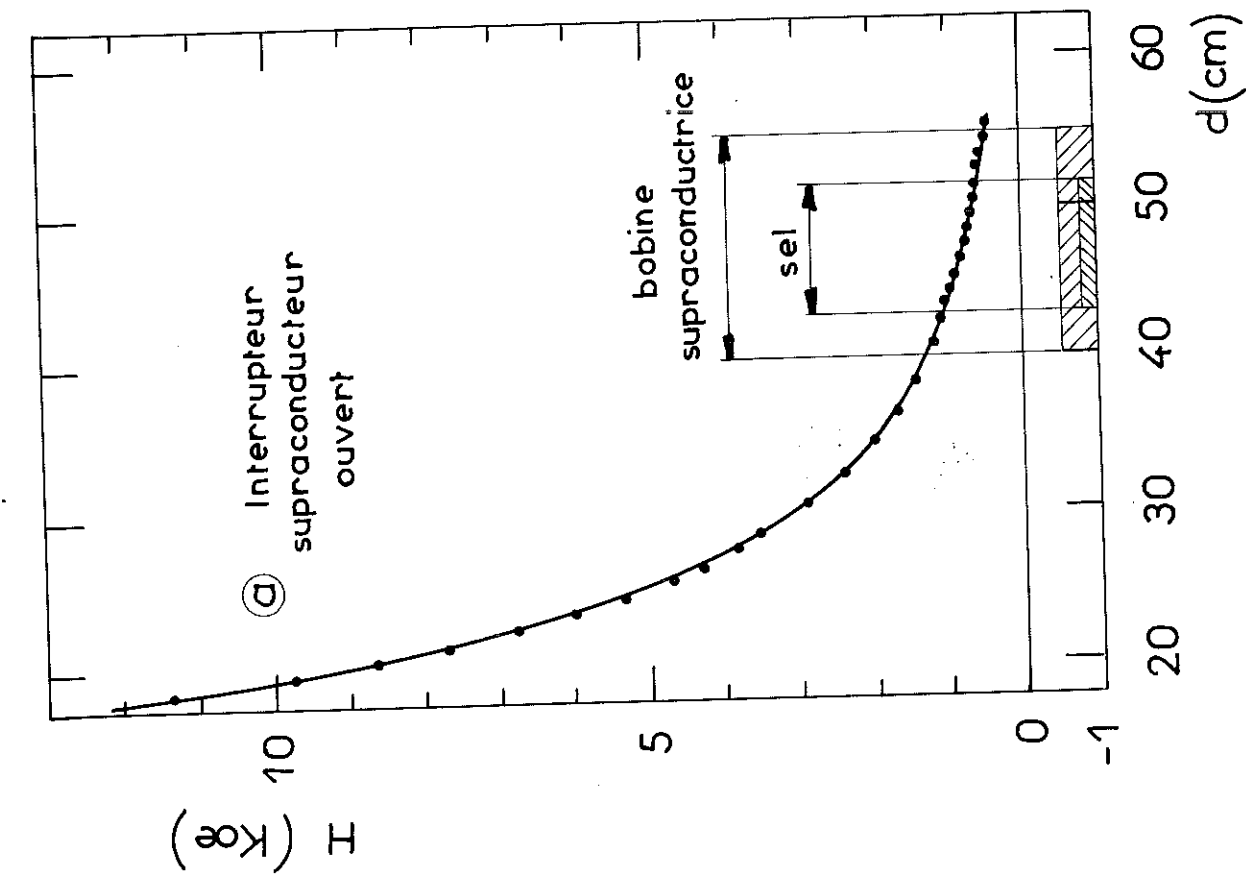


Fig: 11 Variation axiale du champ de la bobine sans fer pour 38 Koe au centre.

Chapitre V - MESURE DE LA TEMPERATURE

V.1. Thermomètres Employés

Entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et $1,2^{\circ}\text{K}$ le système échantillon-sel est en contact thermique avec le bain d'hélium liquide grâce au gaz d'échange contenu dans la cellule. Il suffit donc, dans cet intervalle, de déterminer la température du bain pour connaître celle de l'échantillon.

Pour mesurer les températures atteintes par désaimantation adiabatique nous avons eu recours à deux types de thermomètres : le sel paramagnétique lui-même et une résistance de carbone.

V.2. Thermomètre Magnétique

V.2.1. Description

La susceptibilité χ des sels paramagnétiques dépend de la température et sert donc de paramètre thermométrique. Le sel et l'échantillon étant en excellent contact thermique*, la détermination de la température de celui-ci se réduit à la mesure de la susceptibilité du sel.

La variation de χ est détectée par la variation du couplage inductif de deux solénoïdes superposés contenant le sel. Cette bobine d'inductance mutuelle est constituée par un bobinage primaire régulier sur 150 mm de longueur et un secondaire divisé en plusieurs parties, possédant autant de spires bobinées dans un sens que dans le sens opposé.

Un pont alternatif de type Hartshorn permet de mesurer la valeur de l'inductance mutuelle à $0,2 \times 10^{-6}$ henry près pour une fréquence de 40 Hz. Le pont

* Voir § V.3.I.

permet aussi la détermination de la composante imaginaire de l'inductance mutuelle, dont dépend la quantité de chaleur apportée par seconde sur le sel par le champ magnétique alternatif.

V.2.2. Etalonnage

A des températures relativement élevées comme 1°K ou 2°K , la susceptibilité des sels paramagnétiques obéit de près à la relation de Curie $\chi = C/T$. Pour des températures plus basses, il y a des déviations à la loi de Curie, mais il est d'usage courant de continuer à employer cette formule, en désignant les températures ainsi déduites comme des températures magnétiques⁽¹⁶⁾ et en les représentant par le symbole T^* . Ces déviations sont dues aux contributions du champ démagnétisant et du champ provenant des interactions entre les ions.

On porte sur un graphique les mesures d'inductance mutuelle M ($M \approx \chi$) effectuées dans l'intervalle d'étalonnage ($1,2^{\circ}\text{K}$ à $2,18^{\circ}\text{K}$) en fonction de -----
 $(T^*)^{-1} = (T + \delta(T) - \Delta)^{-1}$, où Δ est une correction de forme pour transformer les mesures effectuées sur des sels de différentes dimensions à la même échelle (pour un

sel sphérique⁽¹⁷⁾ $\Delta = 0$) et $\delta(T)$ est la correction de déviation à la loi de Curie⁽¹¹⁾. Dans notre cas $\Delta = 0,054^\circ\text{K}$ car nous employons un ellipsoïde d'alun de fer ammonium de dimensions $2a = 85\text{mm}$ et $2b = 17\text{mm}$. De cette façon, la courbe résultante est une droite de la forme

$$M - M_0 = \frac{A}{T^*} \quad \text{ou encore} \quad T^* = \frac{A}{M - M_0}$$

où M_0 est la valeur de l'inductance mutuelle en absence de sel.

L'étalonnage consiste à déterminer les constantes A et M_0 de la formule antérieure à partir de 5 ou 6 mesures simultanées d'inductance mutuelle M et de température T du bain d'hélium liquide. La figure 12 montre un exemple de droite d'étalonnage.

Inversement, pour connaître les températures atteintes par la désaimantation adiabatique du sel, on mesure M et à l'aide de la droite d'étalonnage, extrapolée au-dessous de 1°K , on déduit T^* et finalement la température absolue.

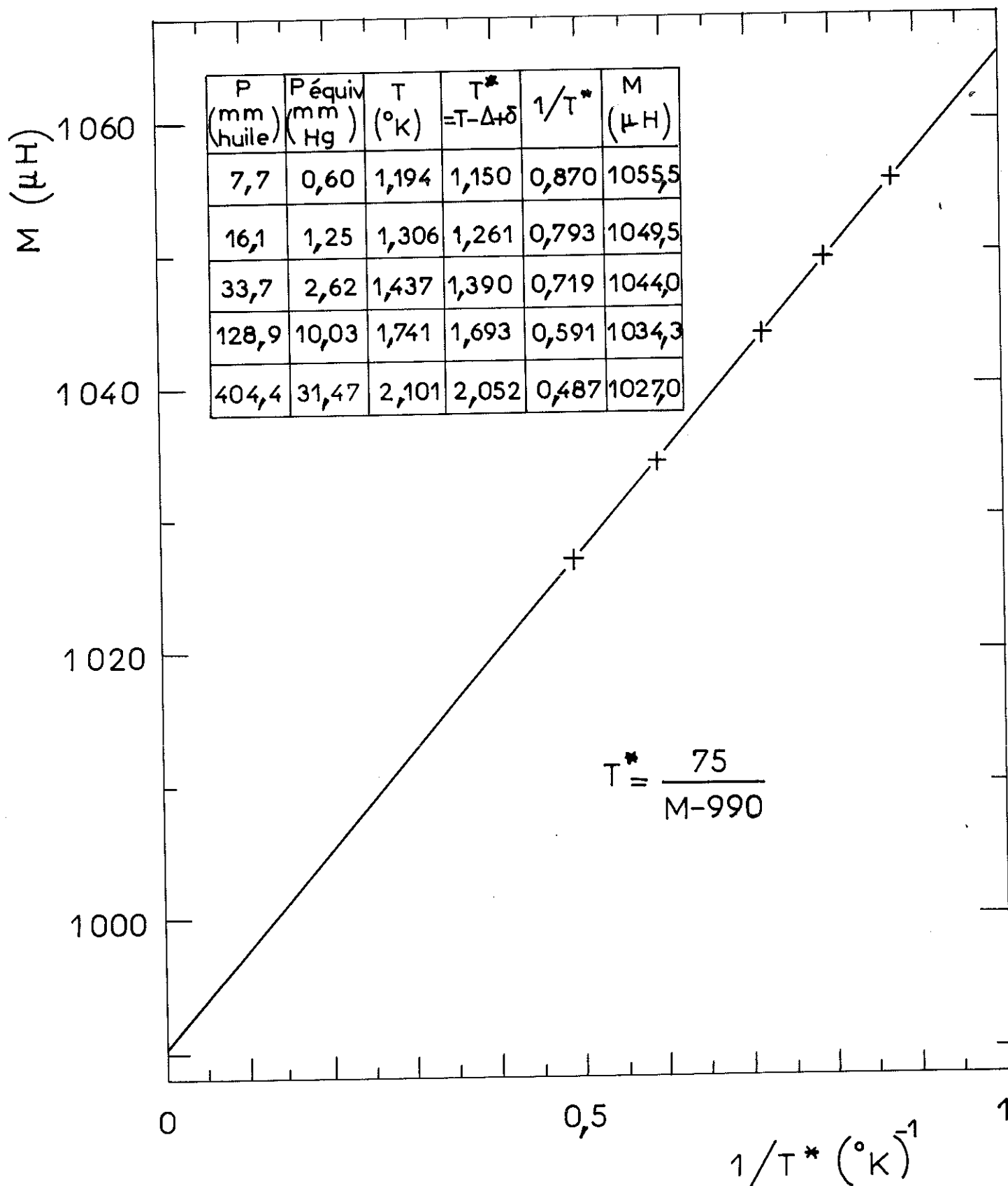


Fig:12 Etalonnage du sel paramagnétique

Le sel est étalonné entre $1,2^{\circ}\text{K}$ et le point λ , en laissant remonter la température du bain à la fin de l'expérience. Un étalonnage fait au début serait faux, car le sel ne se trouve pas soumis au champ rémanent de la bobine supraconductrice comme il l'est après la désaimantation adiabatique.

V.3. Thermomètre à Résistance Electrique

V.3.1. Caractéristiques

Comme thermomètre secondaire aux très basses températures, nous employons une résistance de carbone Speer de $1/2$ watt de puissance et $220\ \Omega$ de valeur nominale. Elle a été "vieillie" en la trempant une dizaine de fois dans un vase d'hélium liquide avant d'être utilisée.

La résistance a été placée pendant une expérience près de l'échantillon. Ceci nous a permis de déterminer que le contact thermique sel-échantillon est très bon et que l'équilibre s'établit en quelques secondes.

Normalement la résistance est placée à l'intérieur du sel paramagnétique et en bon contact thermique avec lui (voir § II.5.). Dans ces conditions la résistance n'est jamais soumise à un champ magnétique de plus de $250\ \text{oe}$, si bien que les effets de magnétorésistance sont négligeables^(18,19).

L'objet principal de ce thermomètre est de permettre la mesure de la température pendant les mesures d'aimantation sous champ magnétique. Nous avons ainsi déterminé qu'une courbe d'aimantation, définie par 12 ou 15 mesures entre 40Koe et un champ nul, est isotherme ; sa température finale ne différant que de 5% au maximum de la température initiale.

Finalement la résistance nous permet aussi de suivre le refroidissement pendant la désaimantation adiabatique. La figure 13 montre les températures finales, T, atteintes en fonction des différents champs magnétiques employés.

V.3.2. Etalonnage

Les mesures de résistance sont effectuées en courant alternatif avec un pont de type Wheatstone et une méthode de trois fils⁽¹²⁾. Le pont fonctionne avec un courant de 10^{-9} A et à une fréquence de 70 Hz. De cette manière, la puissance dissipée dans la résistance aux plus basses températures est inférieure à 10^{-13} watt.

Une courbe d'étalonnage est représentée figure 14 : on porte sur un graphique les valeurs mesurées de la résistance de carbone en fonction de la température absolue déduite d'une mesure simultanée d'inductance mutuelle. La précision sur les mesures est supérieure à 1% jusqu'à 0,1°K.

Lors du cyclage entre les basses températures et la température ambiante, nous avons constaté des variations d'étalonnage de la résistance pouvant atteindre 5% pour des températures inférieures à 0,1°K si bien qu'à chaque expérience nous recommençons l'étalonnage. Ces différences sont probablement dues à un mauvais contact thermique entre le sel et la résistance à ces températures^(18,19).

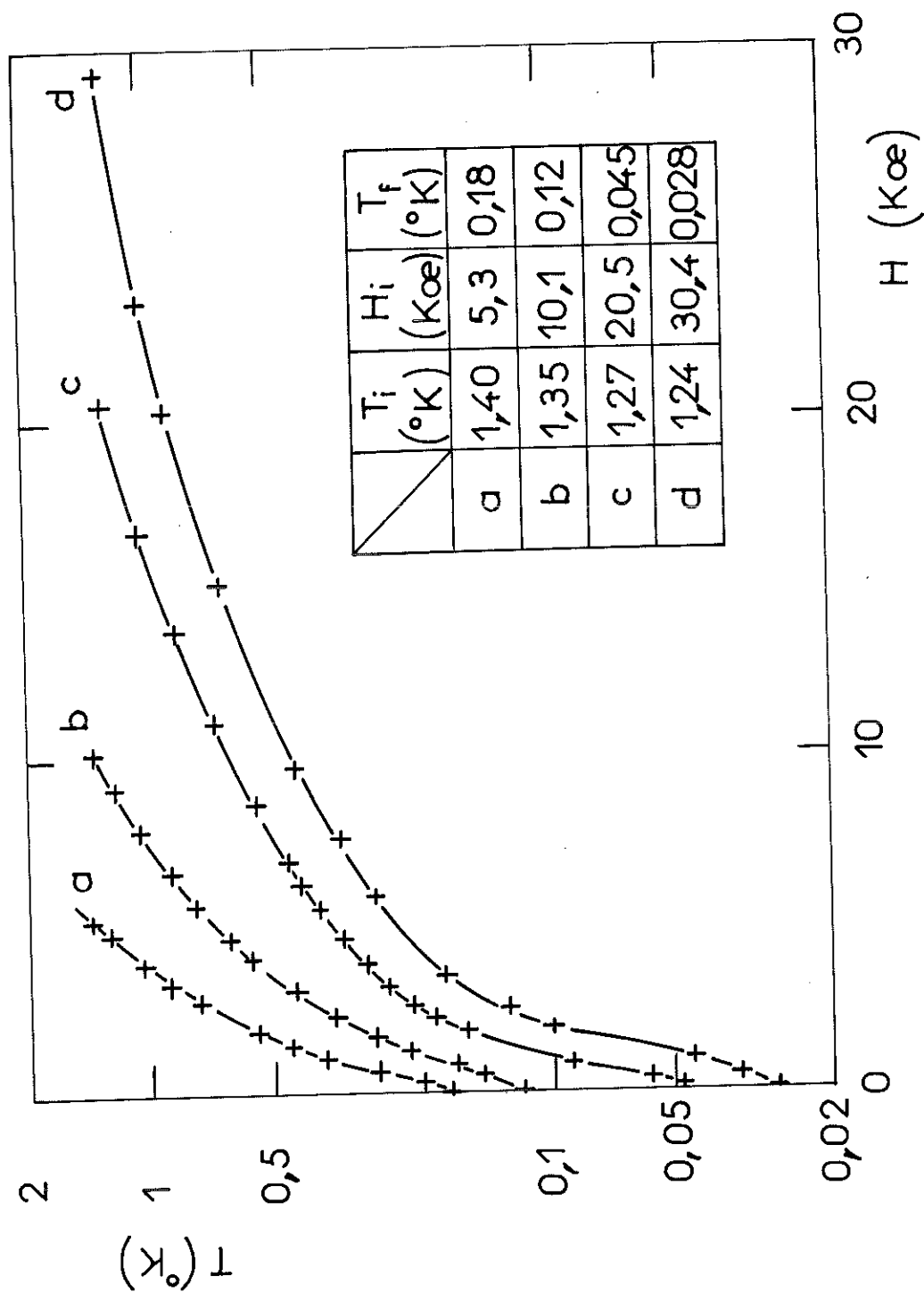


Fig:13 Désaimantation adiabatique de l'alun de fer Ammonium.

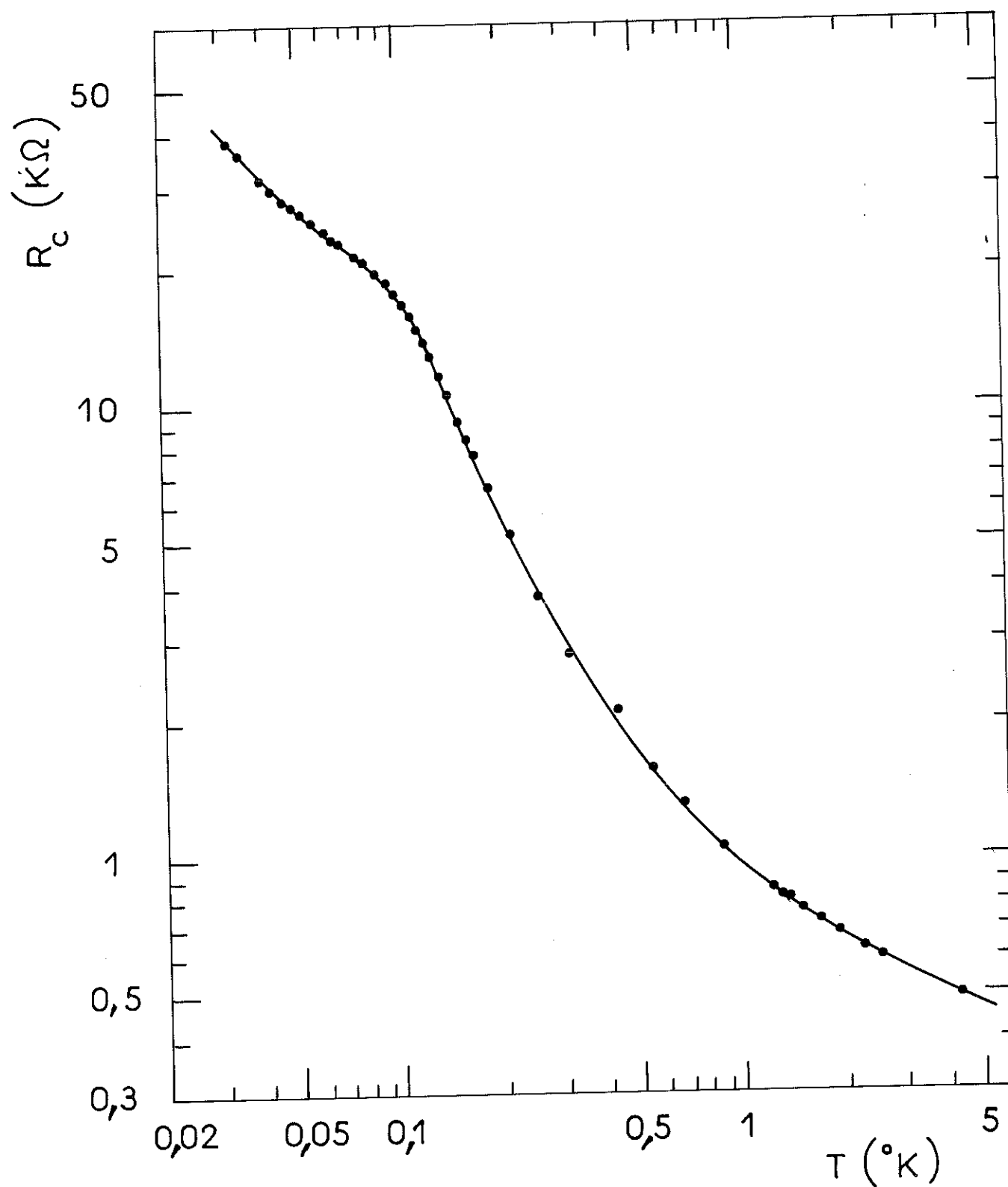


Fig:14 Etalonnage de la résistance de carbone

Chapitre VI - CONSIDERATIONS DIVERSES

VI.1. Mesures aux Températures Supérieures à 1°K

L'appareil que nous venons de décrire permet d'étudier l'aimantation des corps à des températures supérieures à 1°K, moyennant quelques modifications.

Pour les températures des liquides cryogéniques dont nous disposons au laboratoire (azote, hydrogène et hélium) et pour la température ambiante, il suffit de remplacer la cellule en laiton et le tube de pompage par un porte-échantillons en nylon (voir figure 5b) et une tige d'extraction en plexiglass de 10mm de diamètre. Cet aménagement permet de changer d'échantillon en cours d'expérience autant de fois que cela est nécessaire, sans pertes d'étanchéité du cryostat (voir § II.3) ; même aux températures proches du point triple des fluides cryogéniques où la tension de vapeur est faible par rapport à la pression atmosphérique extérieure.

Pour les températures intermédiaires il est possible de remplacer le sel paramagnétique dans la cellule par une résistance de chauffage et une résistance de carbone ou de platine étalonnée (thermomètre).

VI.2. Corrections aux Mesures

Il faut tenir compte des sources suivantes d'erreur dans les mesures d'aimantation et température :

a) La magnétorésistance de la bobine de mesure à toutes les températures (voir § III.3).

b) La contribution à l'aimantation du porte-échantillons en nylon a été déterminée expérimentalement à toutes les températures en mesurant son comportement dans les conditions

de l'expérience. Cette contribution (inférieure à 4×10^{-2} uem dans 40 Koe et linéaire avec le champ) a été retranchée de l'aimantation des échantillons. Le calorimètre en laiton produit dans le galvanomètre, à cause des courants de Foucault, des déviations dans les deux sens pendant une extraction. Nous avons déduit sa contribution effective à partir des mesures d'aimantation à 1,2°K sur quatre de nos échantillons, faites avec le porte-échantillons en nylon et avec la cellule en laiton. Nous avons contrôlé que son comportement ne variait pas au-dessous de 1,2°K.

c) La régllette de mesure de la déviation du spot lumineux du galvanomètre étant située à 2,2m de distance de lui, la correction d'angle peut atteindre 0,5% pour 250mm de déviation. Nous nous sommes toujours arrangés pour ne jamais avoir des déviations supérieures à 180mm où l'erreur commise n'est que de 0,2%. Nous n'avons pas corrigé les lectures.

d) La correction de forme et de déviation à la loi de Curie de la susceptibilité du sel (voir § V-2.2.).

e) Nous avons tenu compte du gradient de température d'origine hydrostatique existant entre l'échantillon et la surface du bain du liquide cryogénique pour les mesures d'aimantation faites avec le porte-échantillon en nylon au-dessus de 2,18°K.

VI.3. Pertes

La quantité de chaleur qui arrive par seconde sur le sel paramagnétique est due principalement aux facteurs suivants :

- La conduction thermique le long des tubes de nylon
- Le champ de fuite de la bobine sans fer
- Le rayonnement à partir du piège à radiations
- Les effets d'hystérésis et courants de Foucault
- Les vibrations de la cellule pendant l'extraction (négligeable).

Nous avons évalué le flux continu de chaleur arrivant à la source froide à 6 à 20 ergs/sec. Le système met une dizaine d'heures pour arriver à 1,2°K après la désaimantation adiabatique du sel. On peut donc faire plusieurs centaines d'extractions et mesurer un grand nombre de courbes d'aimantation.

Deuxième Partie

R E S U L T A T S

Nous avons étudié le comportement magnétique de six alliages Cu-Mn ayant des concentrations voisines de 2; 1; 0,2; 0,1; 0,05; et 0,02 % at. de manganèse.

Effectuée entre 77°K et 0,05°K, l'étude porte sur des mesures d'aimantation dans des champs magnétiques de 40 Koe, sur des mesures d'aimantation rémanente et sur la variation de la susceptibilité initiale déduite des valeurs de l'aimantation entre 200 oe et champ nul. Nous avons aussi commencé une étude sur la réversibilité des courbes d'aimantation et l'anisotropie induite par un champ magnétique pendant le refroidissement. Enfin, nous avons effectué des mesures de résistivité résiduelle sur les mêmes échantillons massifs.

Avant de rendre compte des résultats de notre travail, dont une partie a déjà été publiée ⁽²⁰⁾, nous rappelons brièvement l'état actuel des connaissances expérimentales et théoriques sur le système Cu-Mn, exemple de base utilisé par les théoriciens pour l'étude des systèmes dilués. Finalement, nous essayons d'interpréter nos mesures dans le cadre des modèles statistiques qui ont été avancés.

Chapitre VII - ETUDES ANTERIEURES EFFECTUEES SUR LES ALLIAGES Cu-Mn

VII.1. Structure

Les alliages Cu-Mn possèdent une structure cubique à face centrée et forment une solution solide dans toute la gamme de composition à hautes températures. La limite de la solubilité à basses températures se situe vers 35% at. de manganèse. Elle s'étend jusqu'à 97% at. de Mn si on prend soin de tremper les alliages à partir des températures d'équilibre. Vers 80% at. de Mn il y a une transformation martensitique qui donne lieu à une phase métastable tétragonale face centrée et qui apparaît pendant la trempe ⁽²¹⁾. Le diagramme de phases est montré figure 15.

VII.2. Etudes Expérimentales

VII.2.1. Chaleur Spécifique

Toutes les études expérimentales ont montré une chaleur spécifique anormalement grande comparée avec celle du cuivre pur. Les mesures de Zimmerman et al ^(22, 23) sur des alliages contenant entre 0,38% et 10 % de Mn, ont montré l'existence à basses températures d'une chaleur spécifique indépendante de la concentration c et sensiblement proportionnelle à la température. L'extrapolation au zéro absolu de ces résultats entre 1°K et 3°K donne $\frac{\Delta C_p}{T} = \gamma + \beta(c) T^2$ avec $\gamma = 3,7 \text{ mJ/}^\circ\text{K}^2 - \text{mole}$. Grâce à une étude jusqu'à 0,06°K, Du Chatenier et Miedema ⁽²⁴⁾ ont aussi trouvé pour deux alliages à 0,15% et 1,15% at. de Mn que le terme en T est indépendant de c et égal à $2,4 \text{ mJ/}^\circ\text{K}^2 - \text{mole}$. Avec cette valeur

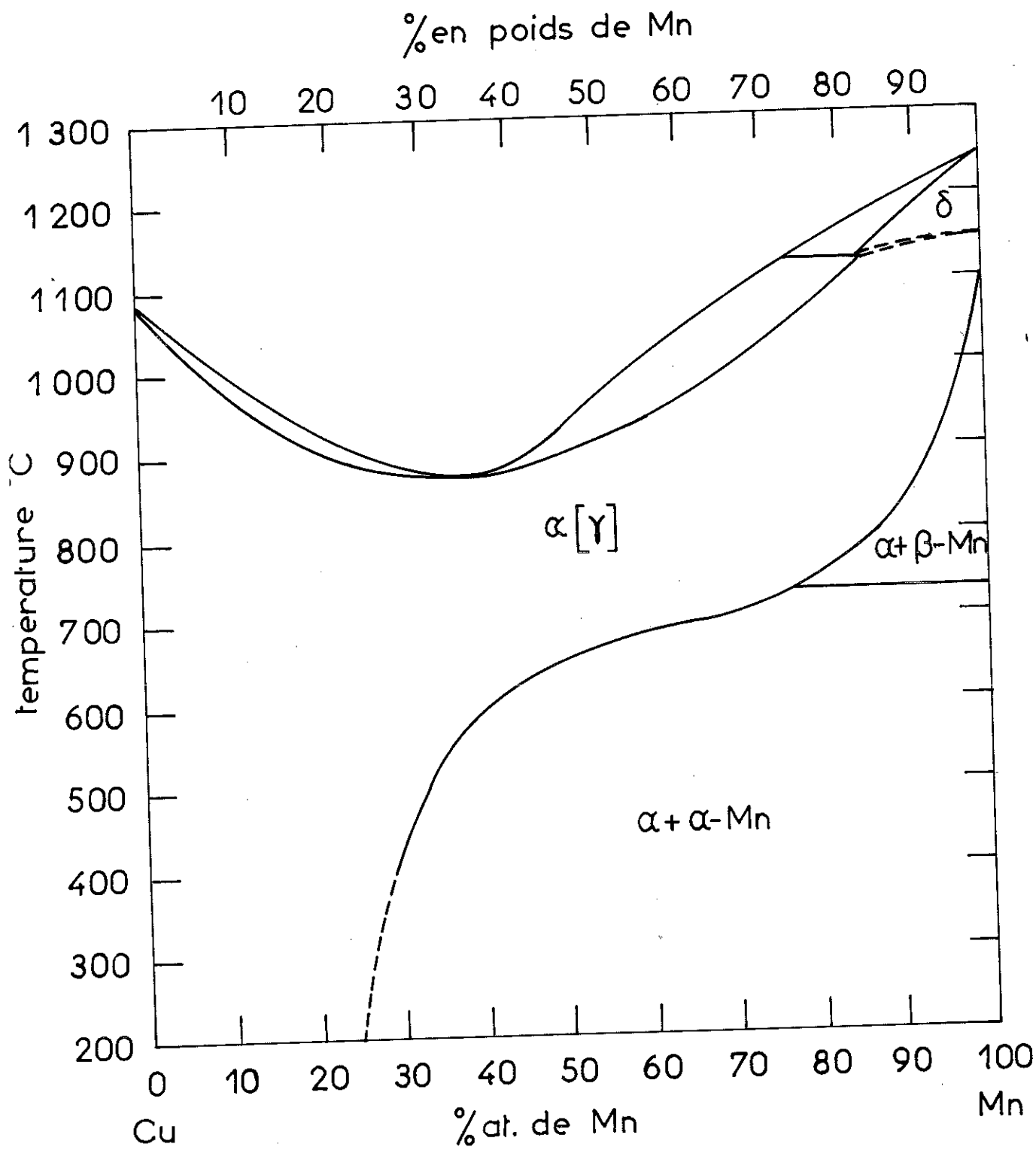


Fig:15 Diagramme de phases des alliages Cu-Mn

ils ont calculé la densité des sites $p(0,0)$ pour les différents modèles théoriques (voir § VII.3). Pour les alliages dilués C_p passe par un maximum à une température T_N qui dépend de c à raison de 26°K par 1% de Mn environ^(22,25). A partir de l'évaluation de l'excès d'entropie, Zimmerman⁽²²⁾ et De Nobel⁽²⁵⁾ trouvent des valeurs de spin du manganèse égales à 2 et $5/2$ respectivement.

VII.2.2. Résistivité

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été effectuées^(26-34, 45-47). La résistivité des alliages dilués ($c < 1\%$) passe par un minimum puis par un maximum et décroît avec la température vers une valeur au zéro absolu inférieure à sa valeur à la température du minimum. La température du maximum est proportionnelle à la concentration à raison de 25°K par 1% de Mn⁽³⁴⁾. Entre 1% et 9% le maximum et le minimum disparaissent^(32,34) pour réapparaître aux plus fortes concentrations⁽³²⁾.

VII.2.3. Propriétés Magnétiques

A hautes températures les alliages dilués suivent une loi de Curie-Weiss : $\chi = C/(T - \theta)$. La constante de Curie déduite de l'étude de divers pourcentages, correspond⁽³⁴⁾ à $\mu_{\text{eff}} = 4,9$. Ainsi le moment magnétique à saturation⁽⁶⁹⁾ est en principe égal à $4\mu_B$, en accord avec les résultats de Zimmerman et Hoare⁽²²⁾. Les valeurs expérimentales de la température de Curie paramagnétique sont en général positives et croissantes avec la concentration⁽³⁴⁾. A des températures plus basses la susceptibilité passe par un maximum à une température T'_N

qui dépend de la concentration à raison de 9°K environ par 1% de Mn ^(34,35). Plusieurs interprétations ont été données quant à l'origine de cette anomalie, tant pour les alliages dilués ^(34,35, 36) que pour les alliages concentrés ⁽³³⁾.

Pour les alliages dilués il existe des mesures d'aimantation dans des champs ne dépassant pas 15 Koe et à des températures supérieures à 0,6°K ^(34,44). Kouvel ^(32,37) a étudié l'aimantation des alliages concentrés et le déplacement des cycles d'hystérésis par rapport à l'origine quand l'alliage est refroidi sous un champ magnétique.

Lutes et Schmit ^(43,44) ont étudié les aimantations rémanentes isotherme (ARI) et thermorémanente (ATR) et ont montré que le champ de saturation de l'ARI est donné (à 25% près) par $H \text{ (Koe)} = 3,5 \times 10^3 c/T$ où c est la concentration de manganèse en fraction atomique. Ils ont aussi montré que le champ de saturation de l'ATR est sensiblement égal au champ nécessaire pour saturer l'ARI à la température initiale de refroidissement, et qu'il ne dépend pas de la température finale atteinte après le refroidissement sous champ. Ces propriétés sont en accord avec la théorie des grains fins de Néel ⁽³⁸⁾. Des études ont été effectuées sur la décroissance de l'ARI avec le temps et sur la température d'apparition de l'aimantation rémanente T_B en fonction de la concentration ^(34,42-44). On remarque cependant que la valeur de T_B pour un alliage à 1,8% de Mn de Jacobs et Schmitt est égale à celle de l'alliage à 4,6% de Mn de Lutes et Schmit. Pour les alliages concentrés ^(32,37) l'ARI en fonction de la température passe par un maximum pour ensuite décroître et tendre vers zéro au zéro absolu.

VII.2.4. Autres propriétés

D'autres propriétés ont été étudiées sur les alliages Cu-Mn. Nous nous bornons à les énumérer et à donner les références des travaux principaux car ces études ont une relation moins directe avec notre travail : magnéto-résistance (26, 34, 42), résonance électronique et nucléaire (35, 39), pouvoir thermoélectrique (27, 40), coefficient de Hall (40, 41) et conductivité thermique (45). Nous signalons aussi que G.J. van den Berg a publié plusieurs articles où il passe en revue les propriétés des alliages dilués (45-47).

VII.3. Etudes théoriques

VII.3.1. Structure Electronique

La structure électronique des impuretés de transition dans les métaux nobles a été décrite par Friedel et Blandin (48-50), puis Anderson (51) et Wolff (52) en étendant à ces impuretés la notion d'état lié virtuel déjà connue dans la diffusion des électrons par un potentiel sphérique (53). Ce modèle explique les variations de résistivité résiduelle et pouvoir thermoélectrique en fonction du numéro atomique de l'atome de transition (29-31).

En raison des corrélations d'échange entre électrons, les niveaux liés virtuels correspondant aux deux directions de spin peuvent se découpler suivant la condition de Blandin-Anderson (50, 51). A l'aide de cette condition on peut prédire pour diverses matrices de métaux nobles quelles impuretés doivent avoir un découplage de spin, donc porter un moment magnétique permanent.

VII.3.2. Interaction d'Echange (RKY)

Le problème de l'interaction entre impuretés a été étudié par Ruderman et Kittel⁽⁵⁴⁾ puis par Yosida⁽⁵⁵⁾ pour le cas des électrons d liés : L'impureté se comporte comme un ion de spin S. L'interaction entre 2 spins atomiques se réalise de façon indirecte par l'intermédiaire des électrons de conduction : le spin S_1 polarise la bande de conduction et le spin S_2 interagit avec cette polarisation par interaction de contact. L'énergie d'interaction s'écrit alors :

$$E_{\text{RKY}} = \frac{9\pi Z^2 J^2}{E_F} \frac{2k_F r \cos 2k_F r - \sin 2k_F r}{(2k_F r)^4} S_1 \cdot S_2 \quad (7.1)$$

où Z est le nombre d'électrons de conduction par atome de la matrice de niveau de Fermi E_F et de vecteur d'onde de Fermi k_F . J est l'intégrale d'échange 4s - 3d, et r la distance entre impuretés.

VII.3.3. Interaction Résonance-Echange et Résonance-Résonance

J. Friedel et A. Blandin⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾ ont étudié l'interaction entre impuretés dans le cadre des états d liés virtuels. Etant donné que les énergies des électrons d sont du même ordre de grandeur que les énergies des électrons de conduction, Blandin suppose qu'une impureté

crée par mélange s - d un niveau lié virtuel dans la bande de conduction. L'atome d'impureté diffuse de façon différente les électrons de deux directions de spin, ce qui se traduit par une polarisation de spin dans la bande de conduction à grande distance. Par interaction d'échange, cette polarisation se couple au spin S_2 de la seconde impureté (considérée comme un ion). La forme asymptotique de l'énergie est alors de type mixte résonance-échange :

$$E_{B1} \approx \frac{15}{4} JZS \sin \varnothing \frac{\cos (2k_F r + \varnothing)}{(k_F r)^3} \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \quad (7.2)$$

où $\varnothing$ est déterminé à partir de la différence en phase entre les formes asymptotiques de la partie radiale des fonctions, d'onde des électrons, quand ils sont diffusés par un potentiel sphérique, et en absence de potentiel de diffusion. $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ sont deux vecteurs unitaires.

En généralisant ce modèle pour le cas d'interaction par double résonance (considérant que les deux impuretés dans un alliage dilué créent des états liés virtuels dans la bande de conduction) Caroli⁽⁵⁶⁾ a montré que la forme asymptotique de l'énergie d'interaction est (voir aussi^(57,58)) :

$$E_{Ca} \approx \frac{25}{2\pi} E_F \sin^2 \varnothing \frac{\cos (2k_F r + 2\varnothing)}{(k_F r)^3} \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \quad (7.3)$$

VII.3.4. Ordre de Grandeur de la Force du Couplage

Caroli a comparé la force respective de chacun des trois modèles d'interaction. Pour qu'elle ait la même forme que les formules (7.2) et (7.3), la formule (7.1) peut s'écrire comme

$$E_{RKY} \approx \frac{9\pi}{8} \frac{Z^2 J^2}{E_F} S(S+1) \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3} \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \quad (7.4)$$

Pour le Cu-Mn on a $E_F = 7 \text{ eV}$, $J \approx 0,2 \text{ eV}$, $Z = 1$. Le découplage des spins dans le cas des états liés virtuels (considérant que le moment magnétique du Mn est de l'ordre de $4 \mu_B$) conduit à $\emptyset = \pi/5$. Dans un modèle de spin classique on prend $S(S+1) \approx S^2$. Ainsi, considérant que $S = 2$, on obtient les valeurs suivantes pour le coefficient α devant les fonctions oscillantes :

$$\begin{aligned} \alpha_{RKY} &= \frac{9\pi}{8} \frac{Z^2 J^2 S^2}{E_F} = 7,7 \times 10^{-2} \text{ eV.} \\ \alpha_{B1} &= \frac{15}{4} J Z S \sin \emptyset = 8,8 \times 10^{-1} \text{ eV.} \\ \alpha_{Ca} &= \frac{25}{\pi} E_F \sin^2 \emptyset = 9,6 \text{ eV.} \end{aligned} \quad (7.5)$$

VII.3.5. L'Ordre Magnétique

Blandin et Friedel⁽⁴⁹⁾ ont appliqué le couplage oscillant et décroissant en r^{-3} à l'étude des phénomènes d'ordre magnétique :

Aux hautes températures on en déduit une température de Curie paramagnétique θ proportionnelle à la concentration avec un bon accord avec les observations expérimentales pour les alliages Cu-Mn. θ peut aussi bien être positif que négatif sans que cela implique que l'ordre à basses températures soit ferromagnétique ou antiferromagnétique. Ceci provient du fait que θ est très sensible au déphasage et au signe de l'interaction à courte distance. Il ne faut donc pas attribuer une signification trop grande à la température de Curie.

Il résulte de la forme du couplage que, quelle que soit la nature de l'ordre à basse température, le champ moléculaire H_M qui s'exerce sur une impureté donnée, dépend en général de son interaction avec plusieurs impuretés voisines. Il a une valeur et un signe qui varient rapidement avec la disposition exacte de ces voisins. La distribution de champs moléculaires $p(H_M, T)$ est donc une courbe quasi-continue et symétrique tant qu'il n'y a pas de champ magnétique extérieur stabilisant une direction privilégiée. Il résulte de la symétrie de la distribution, et s'il n'y a pas d'anisotropie, un arrangement gelé des spins dans toutes les directions de l'espace, donc un ordre antiferromagnétique en moyenne des moments magnétiques.

La distribution $p(H_M, T)$ est approximativement une lorentzienne ou une gaussienne déformée et est caractérisée par sa largeur σ_M et par la densité de sites en champ nul et au zéro absolu $p(0, 0)$. La largeur σ_M , dont dépend la température de Néel T_N , est proportionnelle à la concentration c d'impuretés et $p(0, 0)$ est inversement proportionnel à c .

Bien au-dessous de T_N seuls les sites soumis à un champ moléculaire faible ($H_M \ll \frac{k T_N}{\mu}$) sont excités thermiquement. Il en résulte une chaleur spécifique magnétique qui croît linéairement avec la température et est indépendante de la concentration en accord avec le modèle plus quantitatif de Marshall.

VII.3.6. Modèle de Marshall

W. Marshall (59) a considéré une interaction entre les spins de manganèse du type RKY (7.1). Pour $S = 1/2$ et dans le cadre d'un modèle d'interaction d'Ising chaque spin soumis au champ effectif H_M donne une contribution à l'énergie thermique de la forme $-\mu H_M \tanh(\mu H_M / kT)$. Si le nombre total de spins est Nc (N =nombre d'Avogadro) et si $p(H_M, T)$ est la distribution des champs effectifs à la température T , la forme exacte de l'énergie d'interaction est

$$E(T) = - \frac{1}{2} Nc \int_{-\infty}^{+\infty} dH_M p(H_M, T) \mu H_M \tanh\left(\frac{\mu H_M}{kT}\right) \quad (7.6)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ compense le fait que l'on a compté deux fois chaque paire d'interaction. En dérivant par rapport à T on a l'expression pour la chaleur spécifique :

$$C_p(T) = \frac{1}{2} Nc p(0,0) \frac{k^2 T}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{\cosh^2 x} dx \quad (7.7)$$

où $x = \mu H_M / kT$. Pour arriver à cette expression Marshall a considéré les approximations suivantes: Aux basses températures $T \ll \mu H_M / k$, la majorité des spins sont alignés rigidement dans des champs effectifs $H_M \gg kT / \mu$. Ces spins contribuent donc de façon négligeable à la chaleur spécifique mais produisent un champ effectif insensible aux variations de température et qui agit sur les spins partiellement alignés. La chaleur spécifique provient seulement de ces derniers spins car ils sont soumis à un faible champ ($\sim kT / \mu$) et restent donc sensibles à l'agitation thermique. Dans ces conditions on peut remplacer $p(H_M)$ par $p(0)$. Marshall considère aussi que l'intégrale de (7.7) est de l'ordre de 1 (voir § IX.2).

Cet auteur considère que la courbe $p(H_M)$ est la somme de deux lorentziennes disposées symétriquement par rapport à $H = 0$. Dans ce modèle $p(0)$ est proportionnel à h^{-1} où h est la valeur moyenne du champ effectif à basses températures. On peut calculer h à partir de l'interaction RKY et on trouve qu'il est proportionnel à la concentration. Ainsi $p(0,0) \simeq c^{-1}$ et on remarque donc que la chaleur spécifique (formule 7.7) varie linéairement avec la température et est indépendante de c .

Il est intéressant de signaler que A.W. Overhauser⁽⁶⁰⁾ a aussi proposé un modèle pour expliquer les mesures de Zimmerman et al⁽²²⁻²³⁾ sur la chaleur spécifique du Cu-Mn et qui donne le même résultat que le modèle de Marshall. Cependant celui-ci le conteste car Overhauser postule un nouveau mécanisme d'antiferromagnétisme en introduisant

le concept d'onde de densité de spin dans les électrons de conduction.

VII.3.7. Modèle de Klein-Brout

M.W. Klein et R. Brout (61-62) se sont attachés à étudier la statistique des interactions afin d'expliquer d'une manière plus rigoureuse les chaleurs spécifiques des alliages dilués.

Ils considèrent le cas d'un modèle d'Ising (variable de spin $\mu_i = \pm 1$) en supposant qu'il n'existe pas d'ordre à longue distance et que le potentiel d'interaction entre deux impuretés i et j est de la forme RKY :

$$V_{ij} = y \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (7.8)$$

où $x = 2k_F r_{ij}$ et $y \equiv J'S^2 (2k_F a)^3$ où J' est une énergie d'interaction, S la valeur du spin de l'impureté et a la constante du réseau.

De la fonction de partition du système on déduit une longueur de corrélation $R_c(T)$ mesurée à partir du spin placé à une origine arbitraire 0 et qui divise l'alliage en deux régions : la sphère de corrélation ($r_{oi} < R_c$) où les spins i entourant l'origine interagissent fortement avec 0 et une région extérieure ou faiblement corrélée. Pour des températures proches du zéro absolu, l'expression approximative pour la longueur de corrélation est :

$$R_c(T) \simeq R_c(0) \left[-2 \frac{T_c}{T} \log \frac{T_c}{T} + \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (7.9)$$

où $R_c(0) \simeq 0,51 \text{ a } c^{-1/3}$ (7.10)

et $kT_c = \mu_B H_M(R_c) = \frac{J'S^2 a^3}{R_c^3(0)}$ (7.11)

Au fur et à mesure que la concentration diminue, la longueur de corrélation augmente de façon à retrouver toujours le même nombre de spins en moyenne à l'intérieur de la sphère de rayon R_c . Ce nombre est de 3,3 spins.

Le champ effectif H_o agissant sur l'impureté de spin μ_o placé à l'origine est

$$H_o = \sum_i \frac{v_{oi} \mu_i}{\mu_B} = \sum_{r_{oi} < R_c} \frac{v_{oi} \mu_i}{\mu_B} + \sum_{r_{oi} > R_c} \frac{v_{oi} \mu_i}{\mu_B} = H_1 + H_2 \quad (7.12)$$

H_1 et H_2 sont approximativement des variables aléatoires indépendantes car les spins produisant H_1 sont fortement corrélés à μ_o et ceux créant H_2 sont orientés au hasard par rapport à μ_o (spins non corrélés). Ainsi, la distribution des champs effectifs $p(H_o)$ résulte de la convolution de la distribution discrète $p(H_1)$ avec la distribution approximativement gaussienne $p(H_2)$ de largeur σ_M . La densité de sites en champ nul et au zéro absolu est donnée par :

$$p(0,0) = \frac{0,25}{\sqrt{2\pi}\sigma_M} \quad (7.13)$$

où

$$\mu_B \sigma_M \approx 7,8 \text{ J' S}^2 \text{ c} \quad (7.14)$$

On remarque que $p(0,0) \approx c^{-1}$ en accord avec les considérations plus qualitatives de Blandin et de Marshall.

La chaleur spécifique à basses températures, dans le cadre du modèle d'Ising et de la courbe de $p(H_M, T)$ est :

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) \approx \frac{1}{2} N c p(0,0) \frac{k^2 T}{\mu_B} = \frac{0,25 N c k^2 T}{\sqrt{2\pi} \sigma_M \mu_B} \quad (7.15)$$

C'est le même résultat de Marshall (C_p indépendant de c et linéaire avec T) mais avec une valeur plus exacte pour $p(0,0)$.

On peut aussi calculer la susceptibilité magnétique des alliages. Elle présente un maximum en fonction de la température ($T_{\max} \approx 660 \text{ c } ^\circ\text{K}$) qui s'explique en fonction des interactions entre les spins à l'intérieur des régions fortement corrélées et de la sensibilité de ces régions à l'agitation thermique.

Chapitre VIII - RESULTATS EXPERIMENTAUX

VIII.1. Les échantillons

Les alliages que nous avons étudiés sont des cylindres de 7mm de diamètre. Leurs extrémités ont été coupées pour qu'ils aient une longueur comprise entre 20 et 22mm.

Les échantillons ont été préparés à partir de cuivre à 99,999% de Koch Light Ltd, et de manganèse de même pureté de Johnson Matthey & Co. Ils ont été fondus sous atmosphère d'hydrogène purifié à 1150°C pendant 4 heures dans des creusets en alumine frittée (pureté 99,5%).

La plupart des échantillons n'ont pas subi de trempe brutale mais ont été refroidis à la vitesse de refroidissement naturel du four. L'alliage à 2% a subi une trempe à l'hydrogène ⁽⁶³⁾ après recuit à 900°C pendant 15 heures.

A la fin de l'étude, chaque alliage a été analysé par spectrographie d'absorption atomique après avoir été mis en totalité en solution nitrique. A titre de vérification, l'échantillon à 2% de teneur nominale a été aussi analysé par colorimétrie. Les résultats de cette dernière analyse s'accordent à 2% près avec ceux de la première méthode, pour laquelle la précision reste constante et indépendante de la concentration de Mn. Les concentrations moyennes réelles des alliages sont indiquées tableau 1.

Concentration nominale (% at. de Mn)	Concentration réelle (% at. de Mn)	ρ (293°K) ($\mu\Omega$ cm)	ρ (77°K) ($\mu\Omega$ cm)	ρ (4,2°K) ($\mu\Omega$ cm)
2	1,89	7,16	5,66	5,34
1	0,970	4,97	3,41	3,18
0,2	0,196	2,48	1,04	0,74
0,1	0,0992	2,04	0,60	0,38
0,05	0,0440	2,02	0,43	0,21
0,02	0,0186	2,02	0,32	0,11

Tableau: 1

Pour avoir une idée de la répartition de la concentration le long de l'axe des échantillons, nous avons fabriqué un alliage dans les mêmes conditions que nos échantillons. D'une teneur nominale de 0,02% at. de Mn, le résultat de l'analyse de 18 tranches découpées dans l'alliage est représenté figure 16 .

VIII.2. Mesures de résistivité

Après étude des propriétés magnétiques nous avons mesuré les résistivités sur les mêmes échantillons massifs.

Les mesures ont été effectuées avec une méthode classique de quatre fils⁽⁶⁴⁾ à trois températures seulement. Le tableau 1 montre les valeurs de la résistivité des alliages à la température ambiante, à 77°K et à 4,2°K.

La précision sur ces valeurs est limitée par la précision sur la mesure des dimensions des échantillons. La surface n'est pas lisse mais rugueuse et on ne sait pas si le cylindre est plein ou s'il y a des trous à l'intérieur. Néanmoins, nos valeurs à 4,2°K s'accordent à 15% près avec les valeurs trouvées dans la littérature (§ VII.2.2.).

Nous avons aussi mesuré la résistivité d'un barreau de cuivre de 5mm de diamètre, tel qu'il est livré par le fabricant et d'un autre échantillon préparé dans les mêmes conditions que les alliages Cu-Mn. Dans ces deux cas, nous avons trouvé $\rho_{Cu}(4,2^{\circ}K) = 0,043 \mu\Omega cm.$

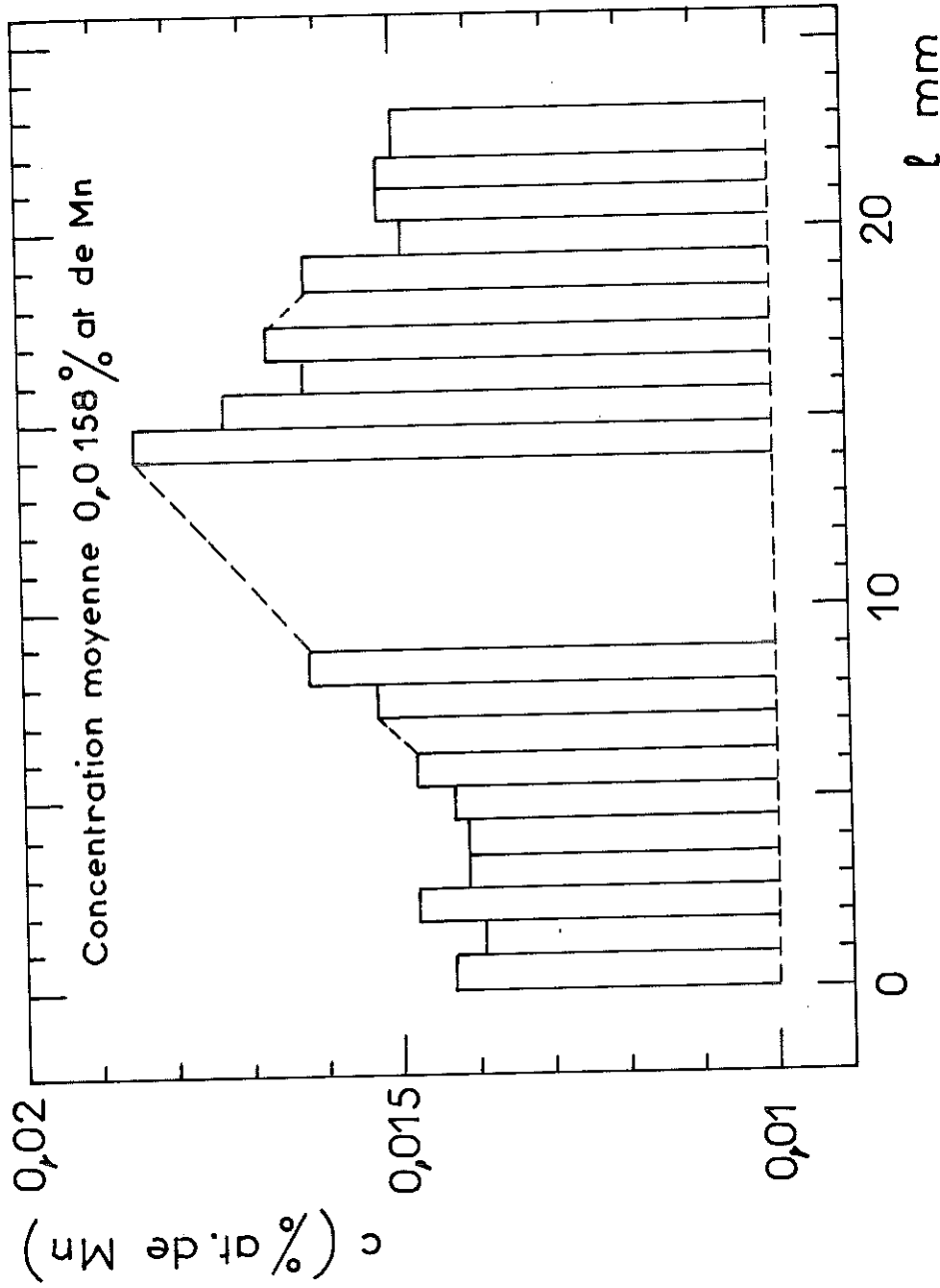


Fig: 16 Variation axiale de la composition d'un échantillon Cu-Mn (0,0197 % at. nominale)

VIII.3. Mesures Magnétiques

VIII.3.1. Mesures d'Aimantation

Les figures 17, 18, 19, 20, 21, et 22 montrent l'allure générale des courbes d'aimantation avec la température. Elles sont décrites en appliquant un champ de l'ordre de 40 Koe sur l'échantillon et en mesurant son aimantation pendant la décroissance du champ magnétique.

Les valeurs observées ont été corrigées en tenant compte de la susceptibilité diamagnétique du cuivre. Nous avons supposé que $\chi_{Cu} = -0,083 \times 10^{-6}$ u e m/g pour toutes les valeurs de la température (65).

On constate aux très basses températures et dans 40 Koe, que l'aimantation n'est saturée pour aucun des alliages. Les courbes d'aimantation sont pratiquement superposées dans ces régions. Pour les alliages à 1,89%, 0,970% et 0,196% de Mn l'aimantation à la plus basse température ($T < 0,1^\circ K$) et dans 40 Koe est très légèrement plus petite qu'à $1,2^\circ K$.

On remarque pour tous les alliages que les courbes d'aimantation s'incurvent au-dessous d'une température qui est une fonction croissante de la concentration en manganèse. Cette température est bien supérieure à la température T_B qui définit l'apparition d'une aimantation rémanente. A titre d'exemple, l'aimantation à $15,2^\circ K$ de l'alliage à 0,0992% de Mn n'est pas proportionnelle au champ magnétique (figure 20) ; la valeur de T_B pour cet alliage se situant à $2,4^\circ K$ environ (figure 25). On remarque aussi que la courbe d'aimantation à $20,4^\circ K$ est déjà une droite.

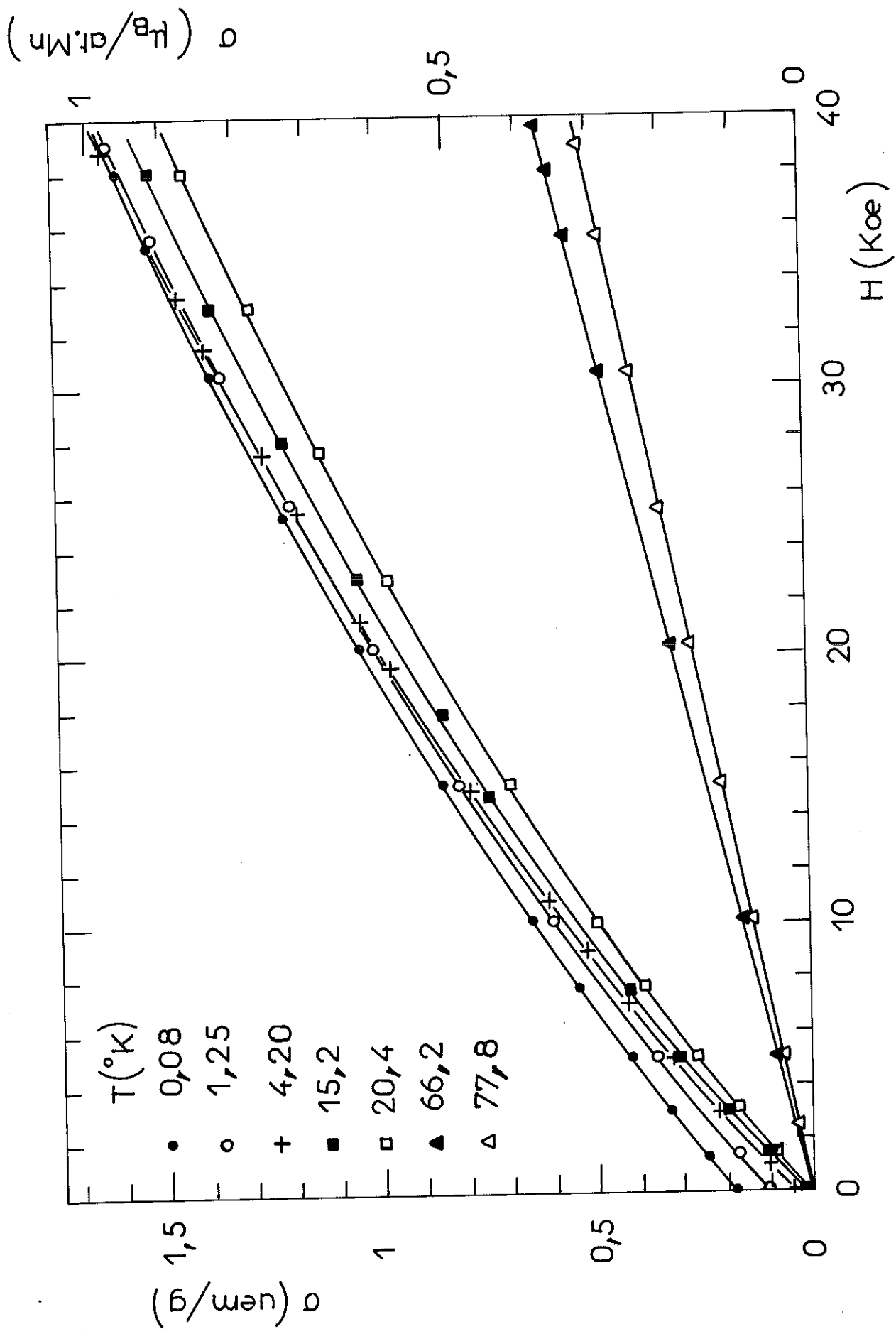


Fig:17 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (1,89%at.)

$\sigma (\mu_B / \text{at. Mn})$

- 62 -

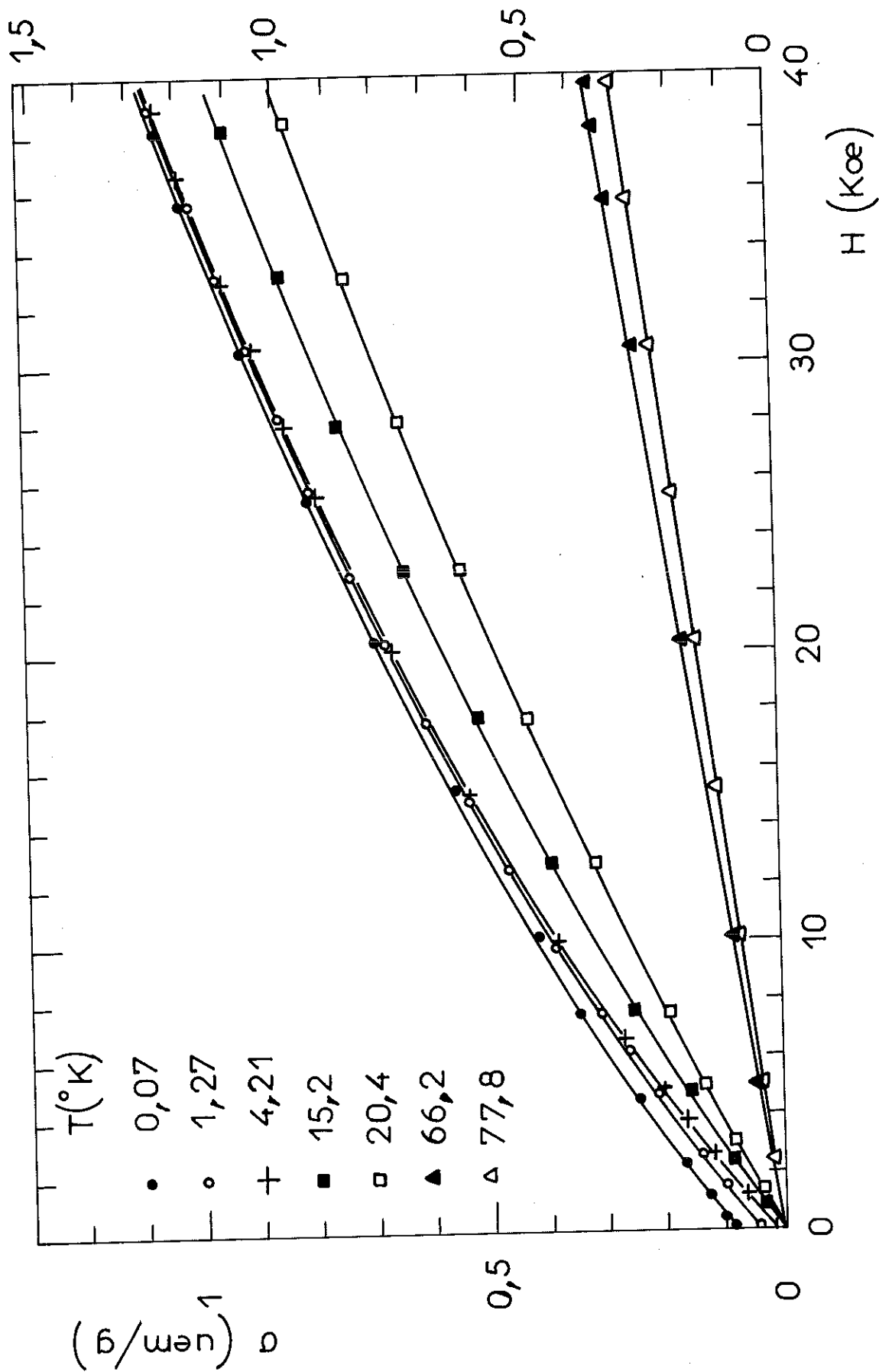


Fig:18 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (0,970 % at.)

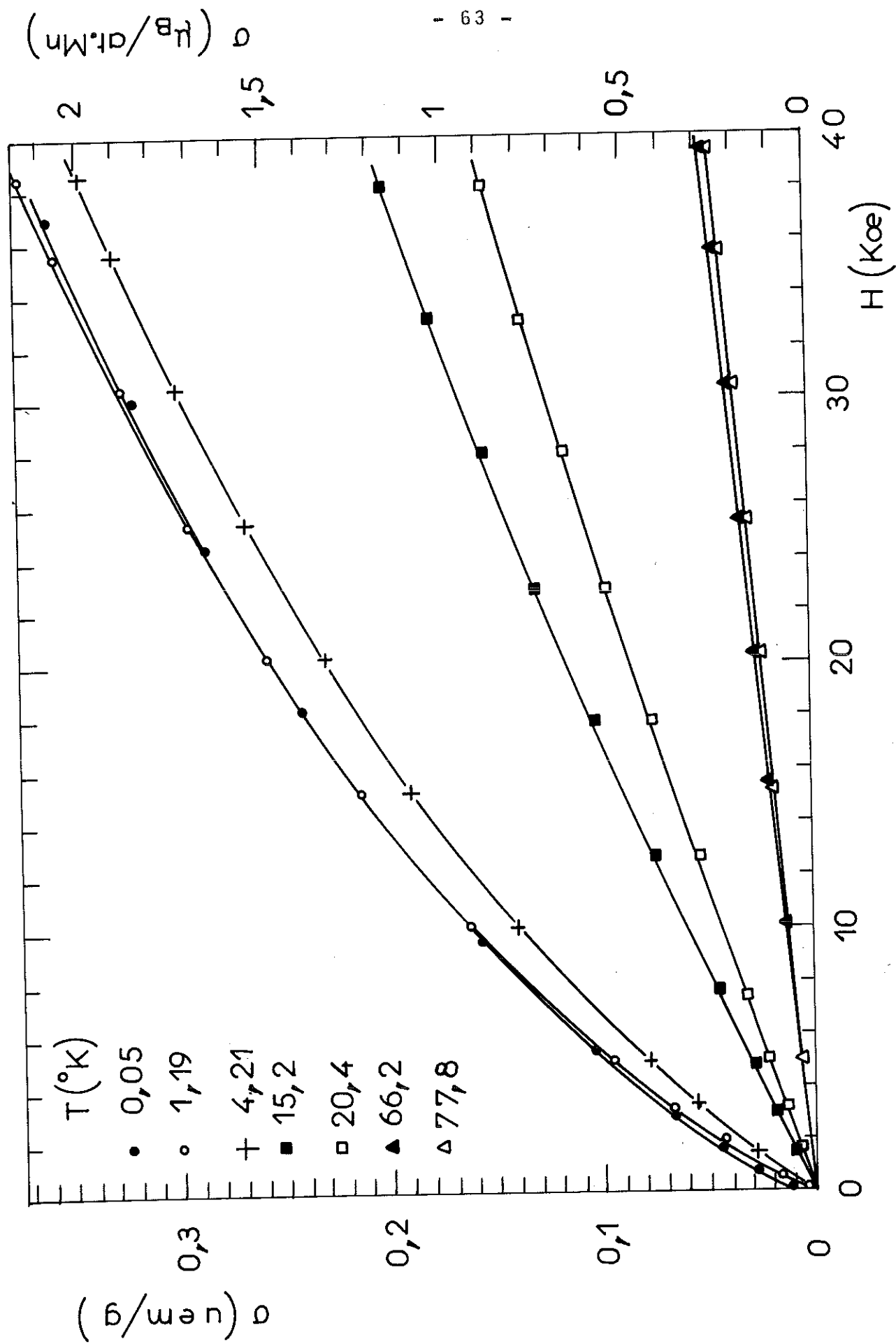


Fig:19 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (0,196 % at.)

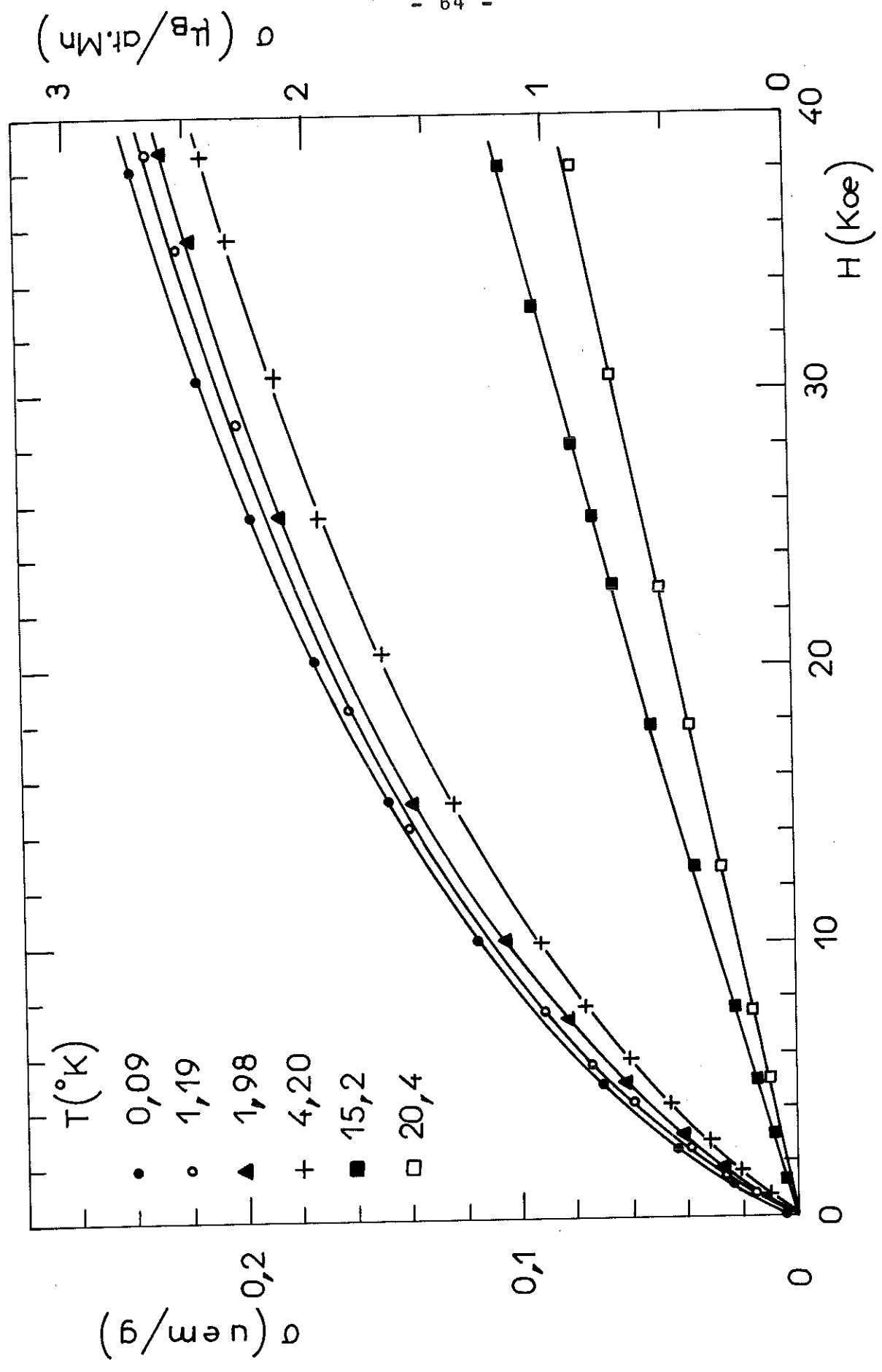


Fig:20 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (0,0992 % at.)

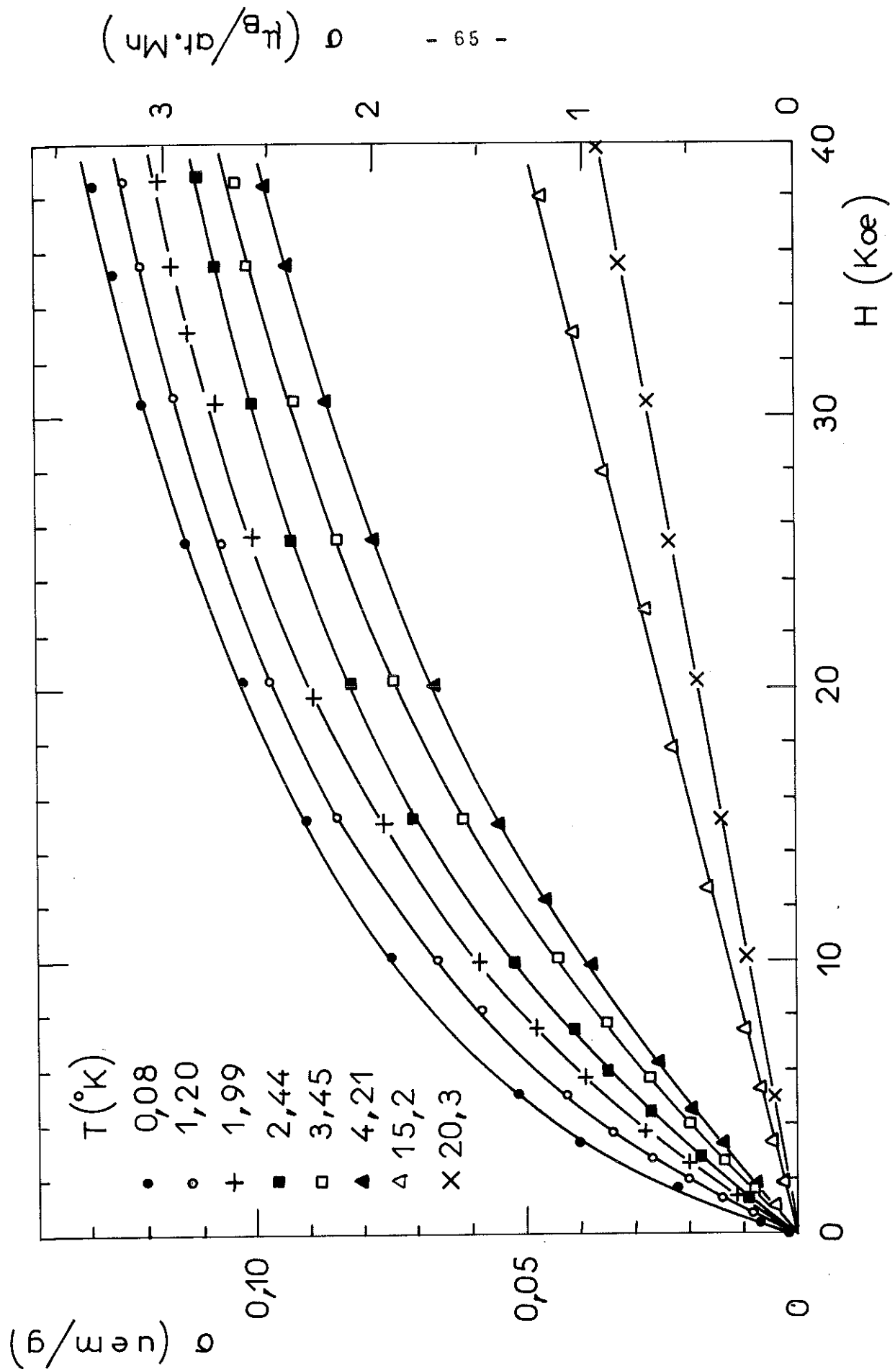


Fig: 21 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (0,0440 % at.)

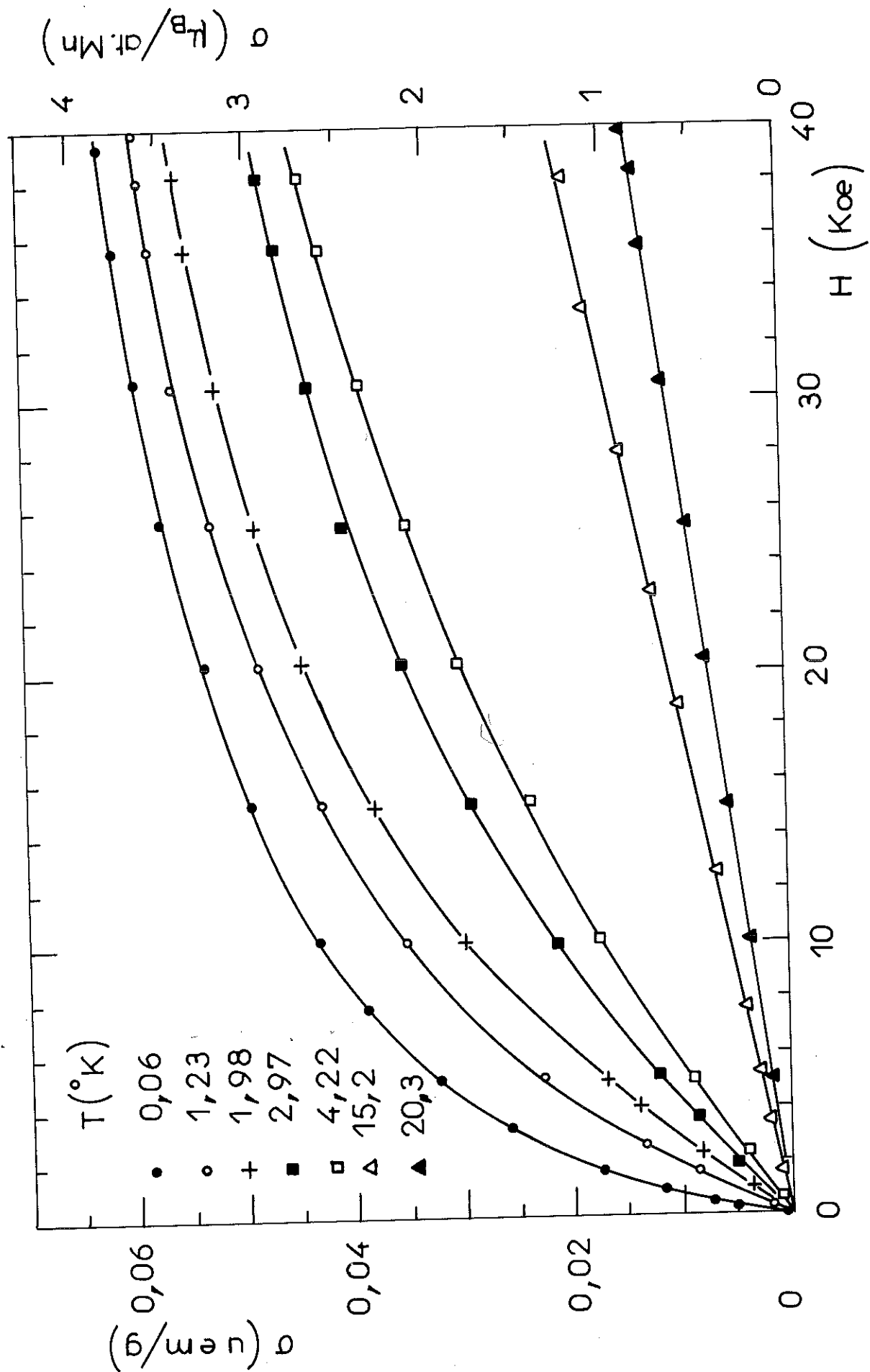


Fig: 22 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (0,0186 %at.)

VIII.3.2. Susceptibilité Initiale et Paramagnétisme

Nous avons étudié la variation de la pente initiale sur les courbes aimantation - champ magnétique : $\chi = \Delta\sigma / \Delta H$ a été déterminé après application de 40 Koe et mesure de l'aimantation entre 200 oe et champ nul.

Sur la figure 23 nous avons représenté la variation entre 0 et 4,2°K de l'inverse de la susceptibilité initiale des alliages. On constate que la susceptibilité au zéro absolu est égale à $1,6 \times 10^{-5}$ u e m/g et indépendante de la concentration de manganèse au moins jusqu'à $c = 0,2 \%$, (voir aussi tableau 2).

Si l'on désigne par T'_N la température du maximum de la susceptibilité, on remarque que T'_N est approximativement proportionnel à la concentration c , avec $T'_N = 800 c$ °K.

La susceptibilité a été déterminée dans l'intervalle de température 0°K - 20°K pour tous les alliages, et pour les échantillons à 1,89%, 0,970 % et 0,196 % de Mn des mesures à 66°K et 77°K ont aussi été effectuées. Les alliages semblent être paramagnétiques à loi de Curie-Weiss, pour $T > T'_N$. Le moment effectif, μ_{eff} , déduit de la constante de Curie (voir tableau 2) semble approximativement indépendant de la concentration et égal à 4,7. Cependant, on verra que les constantes de Curie ne sont qu'apparentes car il n'y a pas un vrai paramagnétisme dans cet intervalle de température. Ceci est montré clairement par la courbure des courbes d'aimantation pour les températures supérieures à T_B .

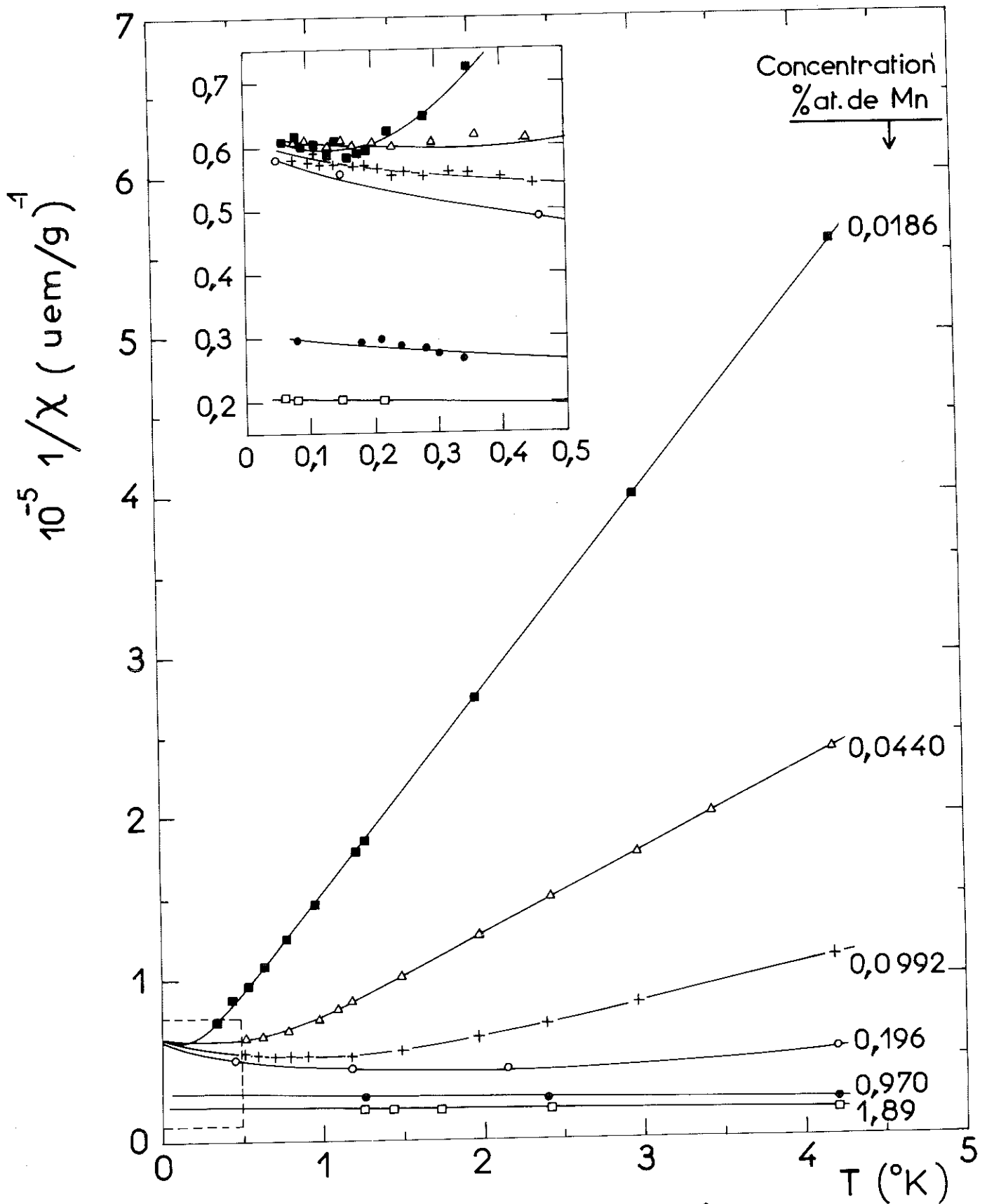


Fig:23 Inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température.

Concentration (% at.de Mn)	A R I (μ_B /at. Mn) ($T=0,07^\circ\text{K}$)	A T R (μ_B /at. Mn) ($T=0,056^\circ\text{K}$)	Constante de Curie ($^\circ\text{K}\cdot\text{uem/g}$)	Moment effectif par at.de Mn	$\chi = \frac{\Delta\sigma}{\Delta H}$ $0 < H < 200 \text{ oe}$ $T=0$ (uem/g)
1,89	0,1044 ($T=0,07^\circ\text{K}$)	0,1086 ($T=0,056^\circ\text{K}$)	$9,93 \cdot 10^{-4}$	5,16	$4,9 \cdot 10^{-5}$
0,970	0,0944 ($T=0,075^\circ\text{K}$)	0,0982 ($T=0,07^\circ\text{K}$)	$5,09 \cdot 10^{-4}$	5,16	$3,2 \cdot 10^{-5}$
0,196	0,0586 ($T=0,05^\circ\text{K}$)		$8,70 \cdot 10^{-5}$	4,75	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0,0992	0,0459 ($T=0,09^\circ\text{K}$)	0,0550 ($T=0,065^\circ\text{K}$)	$4,37 \cdot 10^{-5}$	4,73	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0,0440	0,0336 ($T=0,05^\circ\text{K}$)	0,0336 ($T=0,06^\circ\text{K}$)	$1,93 \cdot 10^{-5}$	4,72	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0,0186	0,0136 ($T=0,08^\circ\text{K}$)		$7,96 \cdot 10^{-6}$	4,66	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau: 2

VIII.3.3. Aimantation Rémanente

Nous avons étudié l'aimantation rémanente isotherme (ARI) et l'aimantation thermorémanente (ATR) de nos alliages après application des champs magnétiques compris entre 36 et 40 Koe.

La figure 24 montre que l'ARI de l'alliage à 1,89 % at. de Mn est saturée par un champ de 16 Koe à 4,2°K. Aux très basses températures, l'ATR acquise après refroidissement sous 36 Koe diffère peu de l'ARI obtenue après application et coupure d'un champ magnétique du même ordre (tableau 2). L'aimantation rémanente semble donc être indépendante de la façon de l'établir et un champ de l'ordre de 40 Koe suffisant pour saturer l'ARI.

Nous avons représenté figure 25, la variation de l'ARI acquise après application et coupure de 40 Koe, en fonction de la température. On constate que l'aimantation rémanente rapportée à un atome de manganèse diminue avec la concentration. La température d'apparition de la rémanente, T_B , (mal définie), varie avec la concentration ; elle est voisine de 24°K par 1% de manganèse.

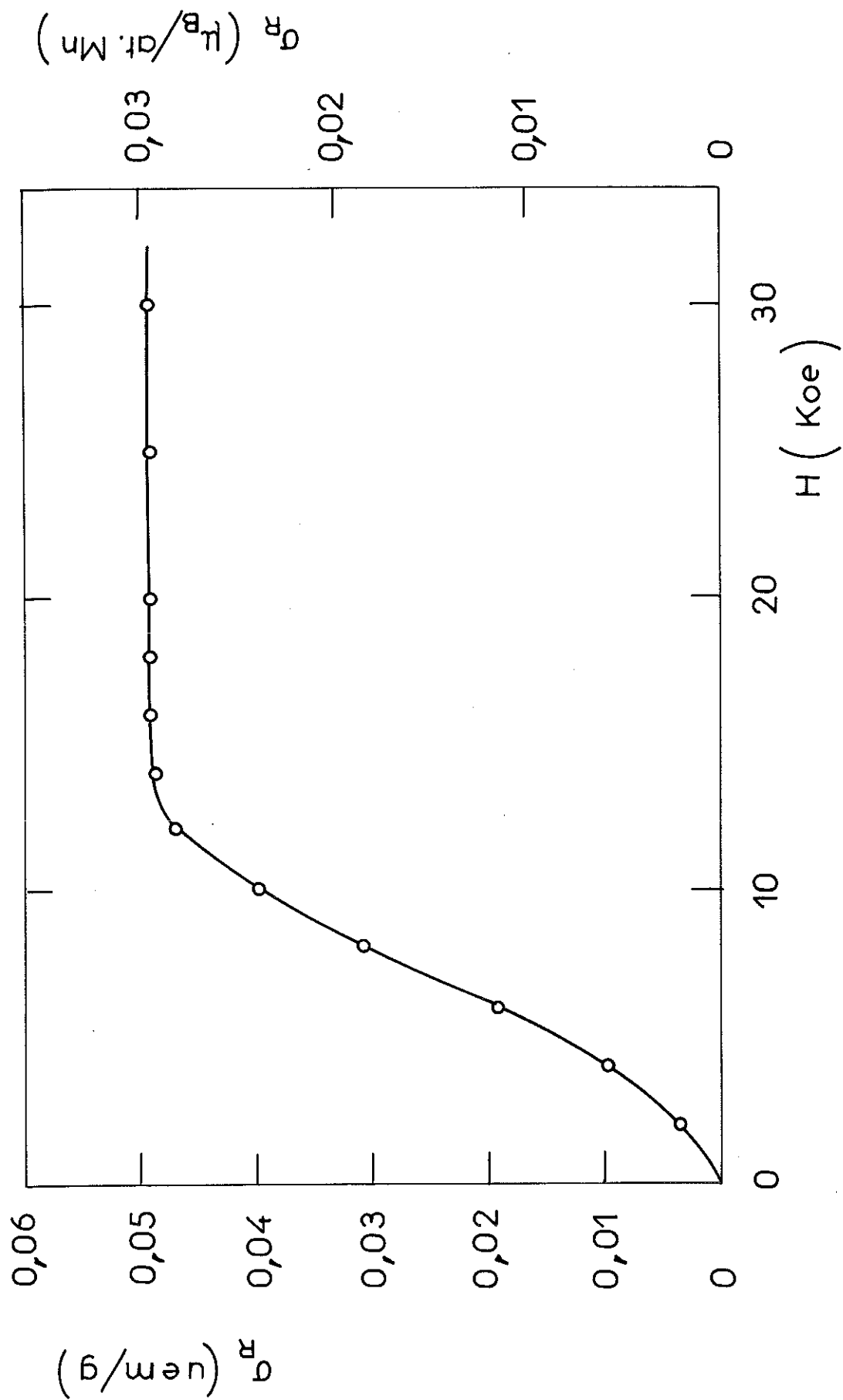


Fig:24 Saturation de l'ARI (Cu Mn 1,89 %) ($T=4,2^{\circ}\text{K}$)

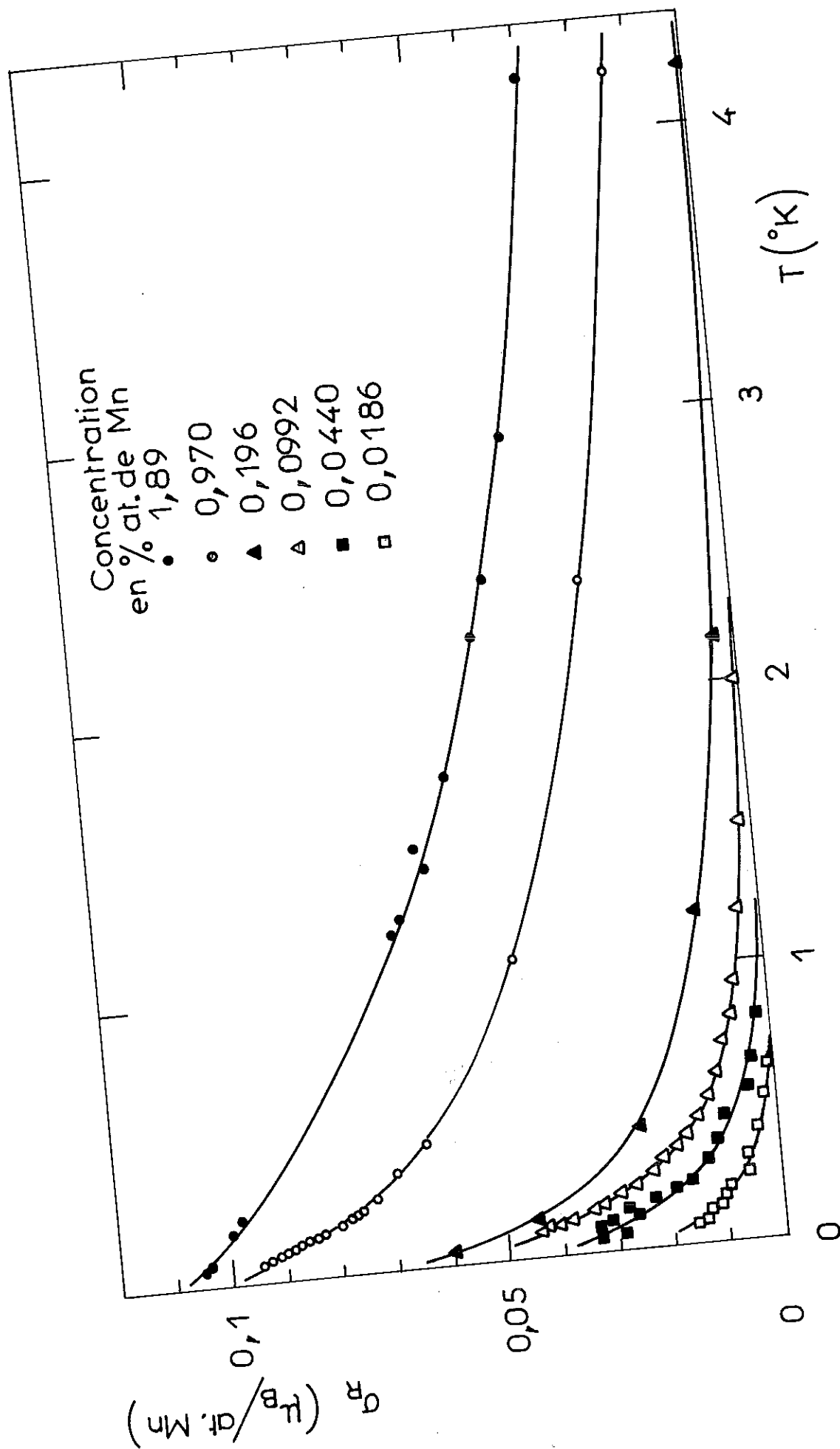


Fig: 25 Aimantation rémanente isotherme des alliages Cu-Mn

Chapitre IX - DISCUSSION DES RESULTATS

IX.1. Susceptibilité en Champ Nul et au Zéro Absolu

Les différents modèles statistiques proposés pour expliquer les propriétés magnétiques des alliages dilués de métaux de transition dans les métaux nobles (§ VII.3.) se basent sur le modèle d'Ising, c'est à dire, un modèle où les spins ne peuvent avoir que deux orientations ($S = 1/2$). Pour un spin S quelconque il peut y avoir $2S+1$ orientations possibles de l'impureté dans le champ moléculaire H_M . Il faudrait donc remplacer la fonction $\tanh x$ par la fonction de Brillouin $B_S(x)$ dans le calcul de la chaleur spécifique. En accord avec Friedel⁽⁴⁹⁾ nous pouvons aussi calculer approximativement la susceptibilité magnétique dans un modèle simple de la courbe de $p(H_M, T)$.

Dans ce modèle, l'aimantation σ d'un alliage ayant Nc atomes magnétiques (de moment μ) soumis à un champ magnétique extérieur H est alors :

$$\sigma = Nc \int_{-\infty}^{+\infty} dH_M p(H_M, T) \mu \left[\frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} \frac{\mu(H+H_M)}{kT} \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} \frac{\mu(H+H_M)}{kT} \right) \right] \quad (9.1)$$

Tous les sites dont le champ moléculaire H_M est inférieur au champ extérieur H ont leur moment aligné dans le sens de H . La valeur de l'intégrale de (9.1)

dépend surtout des contributions de ces sites et on peut donc approximer $p(H_M)$ par $p(0)$. Si on pose

$$x = \frac{2S+1}{2S} \frac{\mu H_M}{kT} \quad \text{et} \quad y = \frac{1}{2S} \frac{\mu H_M}{kT}, \quad \text{la susceptibi-}$$

lité initiale en champ nul et au zéro absolu est alors donnée par :

$$\chi = \left(\frac{d\sigma}{dH} \right)_{H=0} \approx \mu N c p(0,0) \left[- \frac{2S+1}{2S} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\text{sh}^2 x} + \frac{1}{2S} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{\text{sh}^2 y} \right] \quad (9.2)$$

C'est à dire

$$\chi \approx 2 N c p(0,0) \mu \quad (9.3)$$

Nous avons trouvé $\chi = 1,6 \times 10^{-5}$ uem/g et indépendant de la concentration pour $c < 0,2\%$ (§ VIII.3.2). Il faut donc que $p(0,0) \approx c^{-1}$ en accord avec les différents modèles statistiques.

IX.2. Chaleur Spécifique au Zéro Absolu

De même que Marshall et Klein et Brout, nous pouvons calculer la chaleur spécifique des alliages dilués en considérant les hypothèses du paragraphe précédent et les approximations de ces auteurs (§ VII.3.6. et § VII 3.7.). Ainsi, l'énergie du système des spins est donnée par :

$$E \approx - \frac{1}{2} N c p(0,0) \int_{-\infty}^{+\infty} \mu H_M dH_M B_S \left(\frac{\mu H_M}{kT} \right) \quad (9.4)$$

En dérivant cette expression par rapport à la température et en intégrant pour toutes les valeurs de H_M on trouve

$$C_P \approx \frac{\pi^2}{3} \frac{S}{2S+1} \frac{N c p(0,0) k^2 T}{\mu_B} \quad (9.5)$$

où on a aussi supposé que $\mu = 2S\mu_B$. Pour $S = 1/2$, on retrouve les résultats de Marshall et de Klein-Brout*.

En combinant les expressions (9.3) et (9.5) on peut éliminer le paramètre difficile à déterminer théoriquement qu'est la densité des sites en champ moléculaire nul :

$$C_P = \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{2S+1} \frac{k^2 T}{\mu_B^2} \chi \quad (9.6)$$

IX.3. Application Numérique

Nous pouvons donc calculer la valeur de χ au zéro absolu en employant la valeur de χ déduite de nos mesures ($\chi = 1,6 \times 10^{-5}$ uem/g) :

$$\text{pour } S = 2 \quad \frac{C_P}{T} = 3,7 \text{ mJ/mole-}^\circ\text{K}^2$$

$$\text{pour } S = \frac{5}{2} \quad \frac{C_P}{T} = 3,1 \text{ mJ/mole-}^\circ\text{K}^2$$

* Ces auteurs considèrent $\int \frac{x^2}{\cosh^2 x} dx \approx 1$. Sa valeur exacte est $\pi^2/6$.

Ces deux valeurs sont comprises entre les valeurs expérimentales de Zimmerman et al (22,23) obtenues par extrapolation des mesures entre 1°K et 4°K (3,7 mJ/mole-°K²) et celles de Du Chatenier et Miedema (24) par des mesures jusqu'à 0,06°K (2,4 mJ/mole-°K²).

Cet accord est acceptable malgré les erreurs expérimentales et la simplicité du modèle pour la susceptibilité. Ceci permet de conclure que la courbe $p(H_M, T)$ représente un bon modèle.

IX.4. Température de Néel et largeur de la Distribution

Dans le modèle du champ moléculaire de Weiss et en absence de champ extérieur, la température de transition T_N (qui marque l'apparition de l'aimantation spontanée) est déduite du champ moléculaire au zéro absolu (dans notre cas égal à la largeur de la distribution des champs moléculaires σ_M) par la relation (66) :

$$k T_N = \frac{S+1}{3S} \mu \sigma_M \quad (9.7)$$

Dans le cas où on suppose que la distribution $p(H_M, T)$ est une lorentzienne, sa largeur Δ est donnée par :

$$\Delta = \frac{1}{\pi p(0,0)} \quad (9.8)$$

On peut substituer $p(0,0)$ par son expression en fonction de χ (9.3) et à partir de (9.7-9.8) on trouve pour $S=2$, $T_N = 1900^\circ\text{K}$ et pour $S = 5/2$, $T_N = 2800^\circ\text{K}$.

A titre de comparaison, nous calculons la température de transition à partir du modèle plus perfectionné de Klein-Brout (§ VII.3.7), en principe valable pour un spin $1/2$. On prend pour la largeur de la distribution la valeur donnée par (7.13) et on trouve $T_N = 600$ c°K et $T_N = 900$ c°K pour $S = 2$ et $S = 5/2$, respectivement.

On obtient donc un bon ordre de grandeur puisque la température du maximum de chaleur spécifique semble se situer vers 26°K par 1% de manganèse (22, 25).

Il est important de signaler que dans tous les modèles on emploie une forme simple pour la courbe de $p(H_M, T)$ à cause de la complication que présentent les calculs théoriques. Ceci se traduit par des valeurs approximatives pour la densité des sites en champ nul et pour la largeur de la distribution.

IX.5. Energie d'Interaction

Tous les résultats obtenus sont cohérents entre eux, on peut donc tenter de calculer un ordre de grandeur de la force du couplage entre impuretés.

Considérons que l'interaction entre deux spins S_1 et S_2 est de la forme suivante (voir § VII.3.4., on ne tient pas compte du déphasage dans la fonction cosinus) :

$$E_{12} = \alpha \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3} \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \quad (9.9)$$

Klein et Brout ont effectué directement le calcul de la largeur de la distribution à partir de l'énergie d'interaction dans le cas d'un potentiel R K Y. Ces auteurs donnent $\mu\sigma_M = 7,8 \text{ J'S}^2 \text{ c}$ (équation 7.14, où ils considèrent $\mu = \mu_B$), que nous pouvons transformer en

$$\mu\sigma_M = 7,8 \frac{8 \alpha}{(2k_F a)^3} \text{ c} \quad (9.10)$$

en identifiant les coefficients devant les fonctions oscillantes des équations (7.8) et (9.9). On néglige $\sin 2k_F r$ dans (7.8) car pour le Cu-Mn la valeur minimum de $2k_F r$ est de 6,94. La combinaison de (9.7) et (9.10) nous donne l'énergie du couplage :

$$\alpha = \frac{3S}{S+1} \frac{kT_N}{c} \frac{(2k_F a)^3}{8(7,8)} \quad (9.11)$$

Si on prend $T_N = 2600 \text{ c}^\circ \text{K}$ et $2k_F a = 9,81$, on trouve $\alpha = 6,8 \text{ eV}$ et $\alpha = 7,3 \text{ eV}$ pour $S = 2$ et $S = 5/2$ respectivement. Ces valeurs sont très proches de la valeur théorique obtenue récemment par Caroli ($\alpha = 9,6 \text{ eV}$) dans l'hypothèse d'un couplage par double résonance ⁽⁵⁶⁾. Dans un modèle ionique, la valeur calculée du couplage serait beaucoup plus petite (voir § VII.3.4.).

IX.6. Rôle des Ailes de la Distribution p (H_M, T)

Une des propriétés les plus intéressantes des courbes d'aimantation que nous avons mesurées est qu'un champ de 40 Koe à 0,06°K ne suffit pas pour saturer

l'alliage à 0,0186% at. de Mn (figure 22). Ceci signifie qu'il existe des atomes soumis à des interactions magnétiques supérieures à 6°K, c'est-à-dire, à des champs moléculaires beaucoup plus grands que la largeur de la distribution déduite de la température du maximum de chaleur spécifique T_N (9.7). Pour cet alliage $T_N \approx 0,5^\circ\text{K}$ d'où $\sigma_M = 3,9$ Koe pour $S = 2$ et $\sigma_M = 3,3$ Koe pour $S = 5/2$. Plus de la moitié des spins se trouvent donc dans les ailes de la distribution $p(H_M, T)$, en accord avec les modèles statistiques pour la chaleur spécifique. Cette propriété a déjà été mise en évidence par des mesures d'orientation nucléaire sur Mn^{54} dans le cuivre (67).

Dans ces conditions, peut-on appeler température de Néel la température du maximum de chaleur spécifique ($T_N \approx 2600^\circ\text{K}$) et encore plus la température du maximum de susceptibilité initiale, que nous avons trouvée être de l'ordre de 800°K ? C'est à une température 10 à 20 fois supérieure à T_N qu'il faut aller pour que tous les spins soient désordonnés. Ceci est aussi appuyé par le fait que l'aimantation n'est pas proportionnelle au champ magnétique à des températures supérieures à la température d'apparition de l'aimantation rémanente (voir § VIII.3.1).

Pour cet alliage ($c = 0,0186\%$ at. de Mn), nous observons une loi de Curie-Weiss au-dessus de $0,5^\circ\text{K}$ bien qu'il ne soit pas totalement paramagnétique (voir § VIII.3.2) Il s'agit probablement d'un superparamagnétisme de petites régions d'atomes magnétiques portant un moment non compensé. Les interactions à l'intérieur des régions sont très

fortes et résultent des champs moléculaires élevés. La contribution de ces régions à la susceptibilité totale est de l'ordre de la susceptibilité qu'auraient les atomes s'ils étaient isolés.

Dans ces conditions, il n'y a pas lieu d'attacher une grande importance au fait que la constante de Curie déduite de la loi de $\chi^{-1}(T)$ à basses températures ne donne pas un moment magnétique effectif bien défini et qu'elle n'est pas proportionnelle à la concentration de l'alliage.

IX.7. Aimantation Rémanente

Les mesures d'ATR sur quatre alliages aux très basses températures et dans $H_{ref} = 36$ Koe diffèrent peu des mesures d'ARI (tableau 2). Ceci confirme les résultats de Jacobs et Schmitt⁽⁴²⁾ et de Lutes et Schmit⁽⁴⁴⁾ : l'aimantation rémanente maximale à une température donnée semble être indépendante de la façon de l'établir : il s'agit de deux manifestations du même phénomène. Ceci est conforme à la théorie de Néel⁽³⁸⁾ de l'aimantation rémanente des grains fins.

L'A.R.I rapporté à un atome de manganèse diminue avec la concentration (figure 25). Sa valeur au zéro absolu est de l'ordre de 10 % à 1% de la valeur de l'aimantation dans 40 Koe. Nous pouvons donc considérer que la courbe d'aimantation d'un système très dilué est réversible.

Chapitre X - ANISOTROPIE UNIDIRECTIONNELLE INDUITE PAR UN CHAMP MAGNETIQUE DANS LES SYSTEMES DILUES

X.1. Champ Magnétique Appliqué de Manière Sensiblement Isotherme

L'étude de l'aimantation de l'alliage Cu-Mn 1,89% at. aux très basses températures a montré l'existence d'anomalies dans les cycles d'hystérésis. Nous avons constaté (figure 26) que l'application d'un champ de l'ordre de -200 oe, après avoir appliqué et coupé de manière sensiblement isotherme un champ de + 38Koe, suffit pour renverser l'aimantation de l'alliage. Cependant la coupure de ce champ inverse conduit à une A.R.I. légèrement inférieure mais ayant la même direction que celle acquise par le système dans + 38 Koe : la courbe d'aimantation est réversible, le cycle d'hystérésis est déplacé assymétriquement par rapport à l'origine. Il faut appliquer un champ inverse de l'ordre de - 15 Koe pour que l'A.R.I. change de direction. Nous observons le même phénomène après saturation dans les champs négatifs et application et coupure de faibles champs positifs.

Il a été observé que l'A.R.I. aux très basses températures après coupure d'un faible champ inverse augmente en fonction du temps vers la valeur de l'A.R.I. originellement acquise dans $H = +20$ Koe. Cet effet n'a pas été observé pour un champ originel deux fois plus grand. Par contre, nous avons mesuré ce phénomène de trainage "inverse" de l'aimantation rémanente dans un alliage Cu-Fe 1% at. à 1,2°K. Tout d'abord, aux températures de l'hélium liquide, l'A.R.I. acquise par ce système dans un champ de + 38 Koe diminue linéairement en fonction du logarithme du temps, en accord avec la théorie

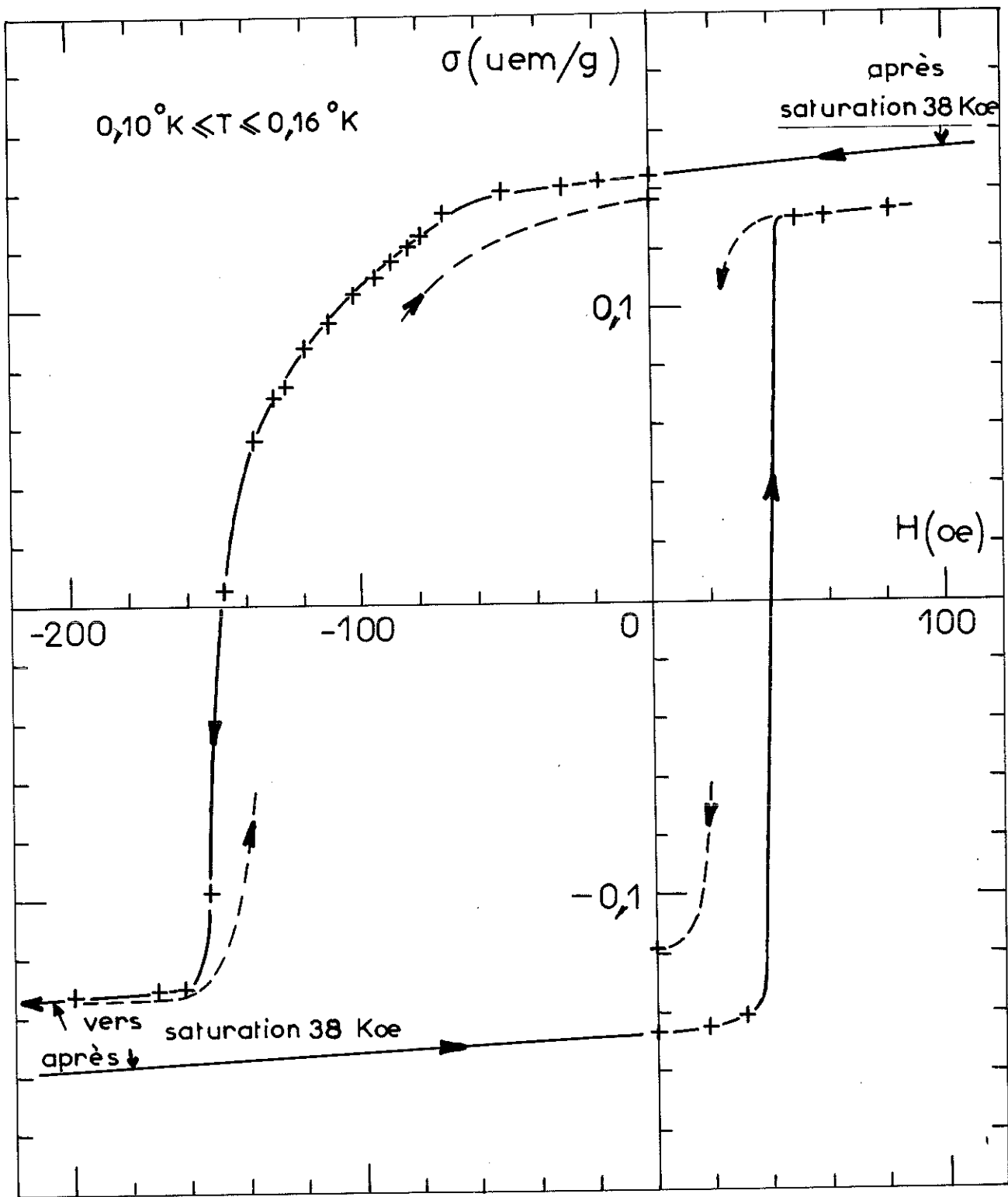


Fig: 26 Cycles d'hystérésis de l'alliage Cu-Mn(1,89% at) après avoir été refroidi jusqu'à $0,06^\circ\text{K}$ en champ nul.

du trainage magnétique des grains fins⁽³⁸⁾. A $1,2^{\circ}\text{K}$, l'application et la coupure d'un faible champ antiparallèle conduisent au trainage "inverse" (fig. 27). On remarque plus spécialement qu'un champ de -1760 oe suffit à renverser l'A.R.I., mais qu'au bout de 3 minutes elle redevient positive.

Une autre propriété intéressante du système Cu-Mn 1,89% at. et qui se produit quand le champ magnétique est appliqué de manière isotherme au-dessous de 1°K , est l'apparition d'un saut d'aimantation dans les champs décroissants (figure 28). Ce saut se produit aussi dans les champs décroissants négatifs et pour la même valeur absolue du champ.

X.2. Champ Magnétique Appliqué Pendant le Refroidissement

Nous avons refroidi l'alliage Cu-Mn (1,89 % at.) depuis 77°K jusqu'à $0,05^{\circ}\text{K}$ dans un champ magnétique $H_{\text{ref.}} = + 36\text{Koe}$.

Nous constatons (figure 29) que le cycle d'hystérésis est semblable à celui obtenu dans $H_{\text{ref}} = 0$ (figure 26) mais que le champ coercitif est légèrement plus faible et l'aimantation rémanente (A.T.R.) légèrement plus grande quand $H_{\text{ref}} = 36$ Koe. La courbe d'aimantation est aussi réversible dans les faibles champs négatifs et le cycle d'hystérésis est donc décalé asymétriquement par rapport à l'origine. Cependant, nous remarquons que si un champ de -38 Koe renverse aussi complètement l'A.T.R., un petit champ de $+ 100$ oe est suffisant pour l'orienter à nouveau dans la direction du champ de refroidissement.

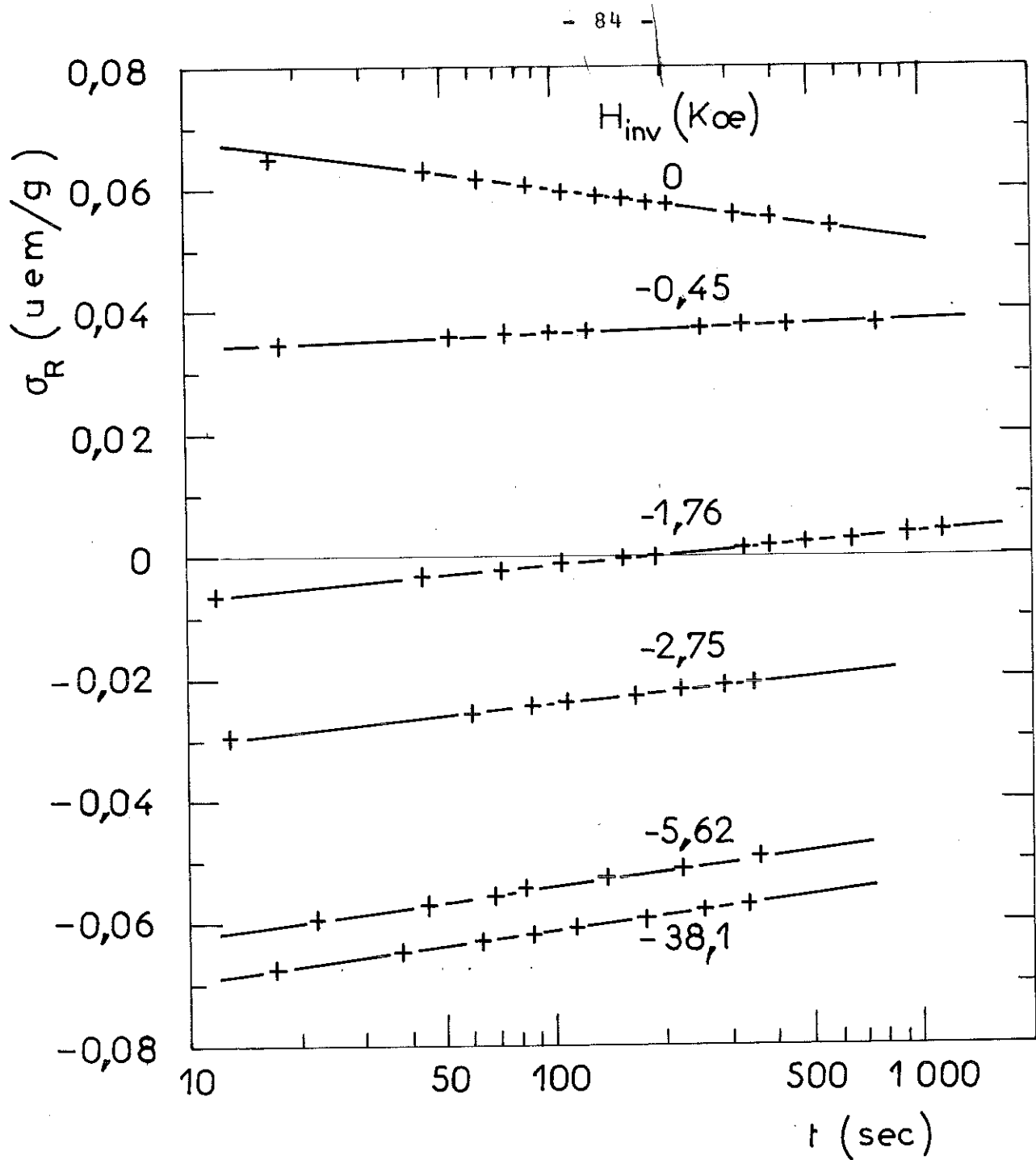


Fig:27 Trainage magnétique de l'ARI du Cu-Fe(1% at.) acquise dans $H = +38$ Koe à $T = 1,27^\circ\text{K}$. Les courbes représentent la variation dans le temps de l'ARI après application et coupure d'un champ inverse H_{inv} .

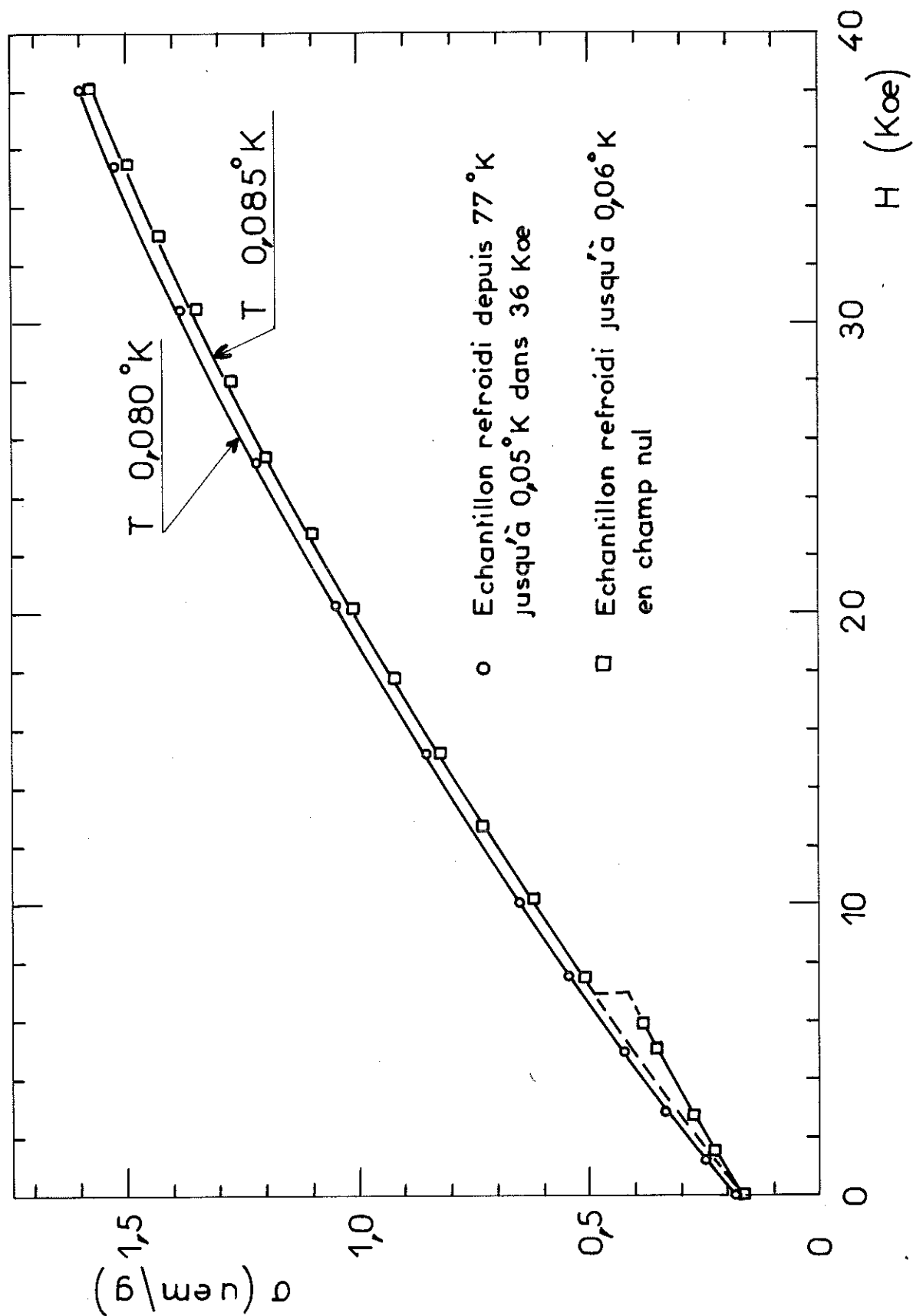


Fig:28 Courbes d'aimantation du Cu-Mn (1,89 % at.)

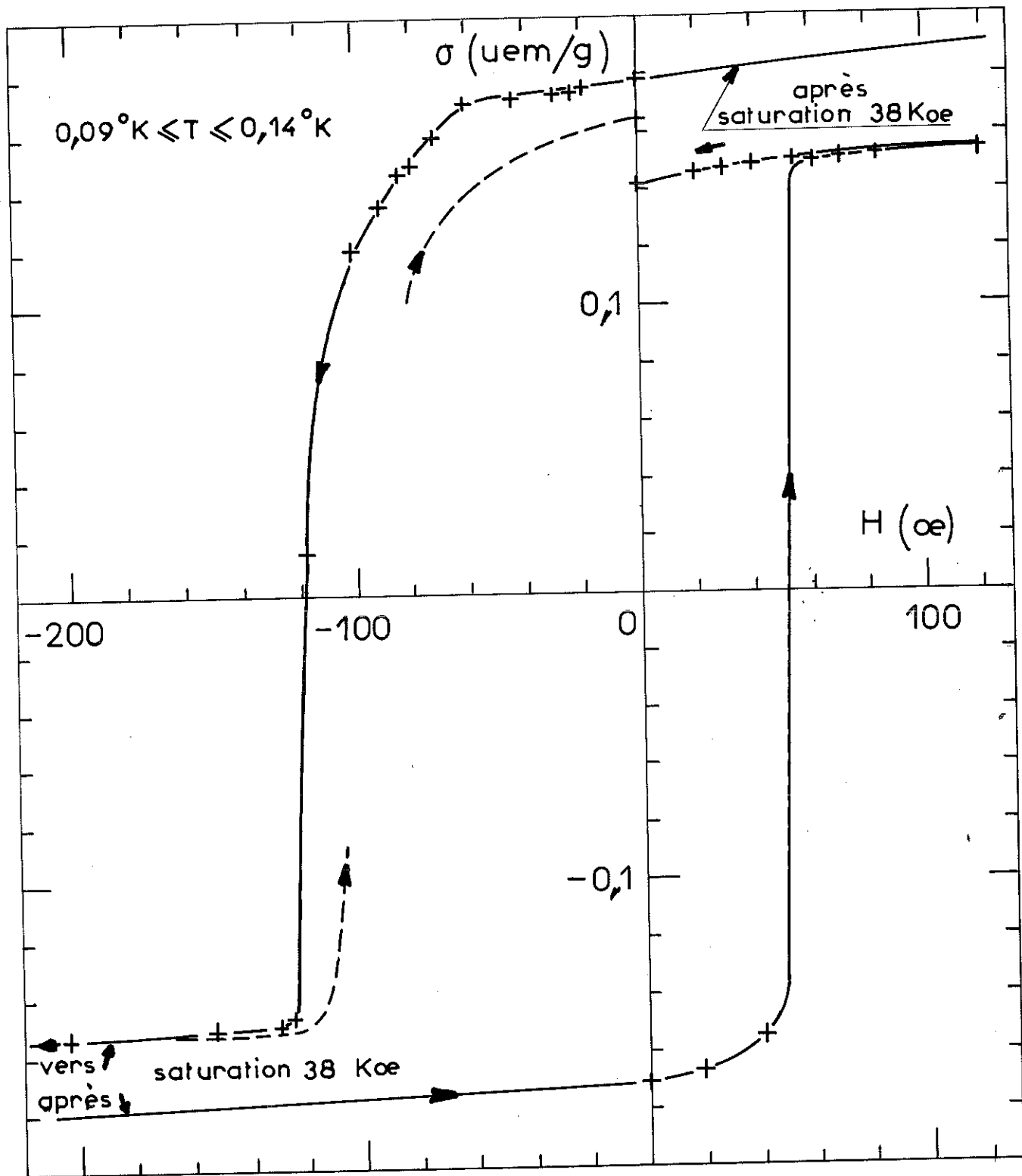


Fig:29 Cycles d'hystérésis de l'alliage Cu-Mn (1,89% at) après avoir été refroidi depuis 77°K jusqu'à $0,05^\circ\text{K}$ dans un champ de +36 Koe.

Le saut d'aimantation dans les champs décroissants ne s'observe plus quand l'alliage est refroidi jusqu'à quelques centièmes de °K sous un champ magnétique (figure 28). Cependant si H_{ref} est coupé vers 2°K, le saut réapparaît aux très basses températures. Nous constatons aussi, pour toutes les valeurs du champ, que l'aimantation est légèrement supérieure à celle obtenue après refroidissement en champ nul.

X.3. Discussion

Nous pouvons considérer que les systèmes moyennement dilués sont formés de grains (ou domaines) plus ou moins concentrés en atomes magnétiques et qui résultent des fluctuations statistiques de la composition et de la tendance de ces alliages à la ségrégation. L'ensemble des résultats de ce chapitre montre que le champ magnétique extérieur induit une anisotropie unidirectionnelle dans le système, qui est plus important et plus stable quand le champ est appliqué pendant le refroidissement.

Le déplacement des cycles d'hystérésis et la réversibilité des courbes d'aimantation sont en bon accord qualitatif avec le modèle ferromagnétique-antiferromagnétique de J.S. Kouvel⁽³³⁾ pour les alliages concentrés. Le trainage magnétique de l'aimantation rémanente peut être décrit par la théorie de grains fin de L. Néel⁽³⁸⁾ et on peut considérer que le trainage "inverse" de l'aimantation rémanente est dû au fait que le temps de relaxation des grains retournés par le champ inverse vers leurs positions d'équilibre (définies par l'anisotropie unidirectionnelle) est du même ordre que le temps de mesure.

Cependant ces résultats préliminaires sont assez incomplets pour nous permettre de définir un modèle pour ces propriétés. Ce problème devrait faire l'objet d'une étude particulière car il présente des phénomènes nouveaux ou peu connus.

C O N C L U S I O N

L'existence d'interactions à longue distance entre impuretés de transition dissoutes dans des métaux nobles a fait l'objet de nombreuses théories qui expliquent assez bien le comportement à basses températures des alliages dilués.

Par des mesures d'aimantation dans 40 Koe et aux très basses températures, nous avons montré que la susceptibilité initiale au zéro absolu du système Cu-Mn est indépendante de la concentration pour les alliages très dilués.

Cette valeur expérimentale nous a permis de calculer d'une manière simple la chaleur spécifique au zéro absolu dans le cadre d'un modèle de distribution des champs moléculaires. Le bon accord avec les résultats expérimentaux permet de conclure à la validité du modèle.

De plus, il semble que l'énergie de couplage entre atomes magnétiques est mieux décrite par une interaction par double résonance (états liés virtuels) que par une interaction d'échange (électron liés).

Finalement, nous avons confirmé l'existence d'une anisotropie unidirectionnelle induite par le champ magnétique dans les systèmes assez dilués, et mis en évidence les phénomènes de trainage magnétique qui y sont liés.

Annexe I - CALCUL DE L'AIMANTATION DES ECHANTILLONS

On peut démontrer que l'échantillon crée dans la bobine de mesure, un flux $\emptyset = JB$, où J est le moment magnétique de l'échantillon et B l'induction créée par un courant unité dans la bobine en supposant que B ne varie pas sur toute la longueur de l'échantillon. Quand on fait un déplacement de celui-ci entre les centres de deux enroulements en sens contraires, parfaitement symétrique, on peut écrire que la variation de flux totale est $\Delta\emptyset = JB - (-JB) = 2JB$. Pour que cette relation ait un sens il est nécessaire que J ait la même valeur aux deux extrémités du déplacement. Ceci est réalisée quand les positions extrêmes sont symétriques par rapport au centre de la bobine sans fer.

Lorsque le flux varie de $\Delta\emptyset$ dans la bobine de mesure, le galvanomètre dévie d'un angle $\theta = k \Delta\emptyset = 2k JB$, où k est la sensibilité en flux. Puisqu'il n'y a pas de milieu magnétique dans la zone du champ, B est égal à $\mu_0 h$ où h ne dépend que de la bobine de mesure. Ainsi le rapport $\theta/J = 2k \mu_0 h$ qui caractérise la sensibilité, est indépendant du champ magnétique appliqué H .

En établissant ou en coupant un courant i_0 connu dans l'enroulement primaire de la bobine d'inductance mutuelle du circuit galvanométrique, on produit un signal électrique dans le circuit du secondaire qui se traduit par une déviation d'un angle θ_0 du galvanomètre.

C'est à dire, $\theta_0 = Z i_0$. On peut donc écrire :

$$\frac{\theta}{\theta_o} = \frac{2k\mu_o hJ}{Z i_o} \quad (\text{A I .1})$$

Le circuit a été étalonné avec des échantillons de fer pur de différentes longueurs. Nous avons pour cela mesuré leurs aimantations à saturation dans un champ de 40 Koe à la température de 4,2°K en supposant que $\sigma_s = 221,89 \text{ uem/g}^{(66)}$. Pour le cas du fer nous pouvons aussi établir la relation

$$\frac{\theta^f}{\theta_o^f} = \frac{2k\mu_o h J^f}{Z i_o^f} \quad (\text{A I .2})$$

En combinant l'expression $J = \sigma p$, où σ = aimantation par gramme et p = poids en grammes de l'échantillon avec les équations (AI.1-.2), nous pouvons évaluer l'aimantation par gramme de nos échantillons :

$$\sigma = \frac{\sigma_s^f p^f \theta_o^f}{i_o^f \theta^f} \frac{\theta i_o}{p \theta_o} = a \frac{i_o}{\theta_o} \frac{\theta}{p} \quad (\text{A I .3})$$

La figure 9 (§ III.5.) montre la variation du coefficient a de l'équation (A I .3) en fonction de la longueur et du diamètre des échantillons.

Comme mesure de contrôle, nous avons étudié l'aimantation à saturation d'une sphère monocristalline de nickel, dans la direction de facile aimantation, et en supposant que $\sigma_s = 58,53 \text{ uem/g}$ à 4,2°K ⁽⁶⁸⁾.

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

- (1) DE KLERK D. - Handbuch der Physik, Vol. XV, Springer-Verlag Berlin (1956)
- (2) RENARD M. - Thèse Université de Grenoble (1961)
- (3) OHTSUBO A. et KANDA E. - Cryogenics 2, 339 (1962)
- (4) WEISS P. - J. de Phys. 4, 473 (1905)
- (5) DESIRANT M. et SCHOENBERG D. - Proc. Phys. Soc. (London) 60, 413 (1948)
- (6) PAUTHENET R. - An. de Phys. 7, 410 (1952)
- (7) RIMET G. - J. de Phys. et le Rad. 22, 121 A (1961)
- (8) TOURNIER R. - Thèse Université de Grenoble (1965)
- (9) CAREAGA J.A., LACAZE A., TOURNIER R. et WEIL L. - 10th International Conference on Low Temperature Physics - L T 10 - Moscou (1966)
- (10) TOURNIER R. - Thèse 3ème Cyle - Université de Grenoble (1959)
- (11) GEISER R. - Thèse Docteur-Ingénieur - Université de Grenoble (1963)
- (12) ROSE-INNES A.C. - Low Temperatures Techniques - English Universities Press. London (1964)
- (13) BON MARDION G. - Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Grenoble (1964)
- (14) LECOMTE J. - Communication présentée à la Réunion de Travail relative à la mise en oeuvre et à l'utilisation en Physique Corpusculaire des Champs Magnétiques Supraconducteurs, Strasbourg (1965)
- (15) BONNIN B. et WEIL L. - Brevet d'invention n° PV 14050 (1965)
- (16) WHITE G.K. - Experimental Techniques in Low Temperature Physics, Oxford University Press., London (1959)
- (17) KURTI N. et SIMON F. - Phil. Mag. 26, 849 (1938)
- (18) BLACK Jr. W.C., ROACH W.R. et WHEATLEY J.C. - Rev. Sci. Instr. 35, 587 (1964)
- (19) EDELSTEIN A.S. et MESS K.W. - Physica 31, 1707 (1965)
- (20) CAREAGA J.A., DREYFUS B., TOURNIER R. et WEIL L. - 10th International Conference on Low Temperature Physics, L T 10, Moscou (1966)
- (21) HANSEN M. et ANDERKO K. - Constitution of Binary Alloys, MC Graw Hill, New York (1958)

- (22) ZIMMERMAN J.E. et HOARE F.E. - J. Phys. Chem. Solids 17, 52 (1960)
- (23) CRANE L.T. et ZIMMERMAN J.E. - J. Phys. Chem. Solids 21, 310 (1961)
- (24) DU CHATENIER F.J. et MIEDEMA A.R. - Physica 32, 403 (1966)
- (25) DE NOBEL J. et DU CHATENIER F.J. - Physica 25, 969 (1959)
- (26) GERRITSEN A.N. et LINDE J.O. - Physica 17, 573 (1951) -
Physica 17, 584 (1951) - Physica 18, 877 (1952) -
GERRITSEN A.N. - Physica 19, 61 (1953)
- (27) KJEKSHUS A. et PEARSON W.B. - Can. J. Phys. 40, 98 (1962)
- (28) KONDO J. - Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 32, 37 (1964)
- (29) DE FAJET DE CASTELJAU P. et FRIEDEL J. -
J. Phys. et le Rad. 17, 27 (1956)
- (30) FRIEDEL J. - Can. J. Phys. 34, 1190 (1956)
- (31) DANIEL E. - J. Phys. Chem. Solids 23, 975 (1962)
- (32) KOUVEL J.S. - J. Phys. Chem. Solids 21, 57 (1961)
- (33) KOUVEL J.S. - J. Phys. Chem. Solids 24, 795 (1963)
- (34) SCHMITT R.W. et JACOBS I.S. - J. Phys. Chem. Solids 3, 324 (1957)
- (35) OWEN J., BROWNE M., KNIGHT W.D. et KITTEL C. -
Phys. Rev. 102, 1501 (1956) - OWEN J., BROWNE M.,
ARP V. et KIP A.F. - J. Phys. Chem. Solids
2, 85 (1957)
- (36) DEKKER A.J. - Physica 24, 697 (1958)
- (37) KOUVEL J.S. - J. Appli. Phys. Suppl. 31, 142 S (1960)
- (38) NEEL L. - Ann. Geophys. 5, 99 (1949)
- (39) VAN DER LUGT W., POULIS N.J. et HASS W.P.A. -
Physica 31, 1096 (1965)
- (40) SHIBUYA, TAWARA, TANUMA, SAITO, MUTO et FUKUORI -
Physica 24, S 175 (1958)
- (41) FRANKEN B. et VAN DEN BERG G.J. - Physica 26, 1030 (1960)
- (42) JACOBS I.S. et SCHMITT R.W. - Phys. Rev. 113, 459 (1959)
- (43) LUTES O.S. - Proc. Int. Conf. on Electronic Properties of
Metals at Low Temperatures, Geneva, N. Y. (1958)
- (44) LUTES O.S. et SCHMIT J.L. - Phys. Rev. 125, 433 (1962)
- (45) GORTER C.J., VAN DEN BERG G.J. et DE NOBEL J. -
Can. J. Phys. 34, 1281 (1956)

- (46) VAN DEN BERG G.J. - 5th Int. Conf. on Low Temp. Phys. and Chem. University of Wisconsin Press. Madison (1958)-
Progress in Low Temperature Physics, Vol. IV, North
Holland Pub. Co. Amsterdam (1964) p. 194 - Low
Temperature Physics L T 9, Plenum Press., New York
(1965) p. 955
- (47) VAN DEN BERG G.J. et DE NOBEL J. - J. Phys. et le Rad.
23, 665 (1962)
- (48) BLANDIN A. et FRIEDEL J. - J. Phys. et le Rad. 20, 160 (1959)
- (49) FRIEDEL J. - J. Phys. et le Rad. 23, 692 (1962)
- (50) BLANDIN A. - Thèse Université de Paris (1961)
- (51) ANDERSON P.W. - Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- (52) WOLFF P.A. - Phys. Rev. 124, 1030 (1961)
- (53) SCHIFF L.I. - Quantum Mechanics, M^c Graw Hill, New York (1955)
- (54) RUDERMAN M.A. et KITTEL C. - Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- (55) YOSIDA K. - Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- (56) CAROLI B. - Thèse Université de Paris (1966)
- (57) DANIEL E. et FRIEDEL J. - Low Temperature Physics L T 9, Plenum
Press., New York (1965), p. 933
- (58) BLANDIN A. - International School of Physics "Enrico Fermi"
Varenna, Italie (1966)
- (59) MARSHALL W. - Phys. Rev. 118, 1519 (1960)
- (60) OVERHAUSER A.W. - Phys. Rev. Letters 3, 414 (1959)-J. Phys.
Chem. Solids 13, 71 (1960)
- (61) KLEIN M.W. et BROUT R. - Phys. Rev. 132, 2412 (1963)
- (62) KLEIN M.W. - Phys. Rev. 136, A 1156 (1964)
- (63) BETHOUX O. - A paraître
- (64) Mesures faites avec l'appareil et la collaboration de HAEN P.
- (65) BOWERS R. - Phys. Rev. 102, 1486 (1956)
- (66) BOZORTH R.M. - Ferromagnetism. Van Nostrand, Princeton N.J. (1963)
- (67) CAMERON J.A., CAMPBELL I.A., COMPTON J.P., LINES R.A.G. et
WILSON G.V.H. - Phys. Lett. 20, 569 (1966)
- (68) AUBERT G. - Thèse Université de Grenoble (1966)
- (69) VAN VLECK J.H. - Electric and Magnetic Susceptibilities p. 257
Oxford University Press (1932).