

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Olivier LABORDE

SUJET

De l'effet Kondo à l'état verre de spins.

Etude de la résistivité à très basses

températures des alliages dilués :

AuFe CuMn et PtCo -

---

Soutenue le 11 Mars 1977 devant la commission d'Examen

Président P. Nozières

Examineurs F. Gautier

A. Lacaze

M.T. Monod

P. Radhakrishna

J. Souletie



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

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

PROFESSEURS TITULAIRES

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

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

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

PROFESSEURS ASSOCIES

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

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

-----  
 MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES  
 -----

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

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

MAITRESSE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

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

---

PROFESSEURS TITULAIRES

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

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROUXEL Roland Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

MAITRES DE CONFERENCES

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

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Automatique

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

MM. FRUCHART Robert

Directeur de Recherche

ANSARA Ibrahim

Maître de Recherche

CARRE René

Maître de Recherche

DRIOLE Jean

Maître de Recherche

MATHIEU Jean-Claude

Maître de Recherche

MUNIER Jacques

Maître de Recherche

-----

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

Le travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Monsieur le Professeur A. Lacaze, Directeur du laboratoire a suivi mes efforts avec un intérêt bienveillant dont je le remercie.

J'ai été sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur F. Gautier et Madame M.T. Monod, Maître de Recherches au CNRS, ont porté à ce travail et je leur sais gré d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Messieurs P. Radhakrishna et J. Souletie ont dirigé mon travail avec dynamisme et efficacité. J'ai trouvé chez eux une disponibilité de tout instant, je les en remercie tout particulièrement.

La contribution personnelle et les encouragements de Monsieur R. Tournier m'ont été précieux, je lui en suis très reconnaissant.

Je ne peux enfin oublier tous mes camarades techniciens et chercheurs du laboratoire, leur collaboration quotidienne et l'amitié qu'ils m'ont témoignée m'ont grandement aidé à mener ce travail à son terme. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

---



- P L A N -

INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I - <u>Cu Mn</u> .....	7
1 - Introduction .....	9
2 - Présentation des résultats expérimentaux .....	10
3 - Rappels théoriques .....	15
3-1 - L'effet à une impureté .....	15
3-2 - L'interaction .....	19
3-3 - Effet des interactions sur la résistivité .....	20
4 - Interprétation des résultats expérimentaux .....	22
4-1 - Quelques remarques sur le dépouillement des résultats	22
4-2 - Les effets d'interaction .....	25
4-3 - Le terme à une impureté .....	27
5 - Conclusion .....	32
Références chap. I .....	34
CHAPITRE II - <u>Au Fe</u> .....	35
1 - Introduction .....	37
2 - Présentation des résultats expérimentaux .....	41
3 - Modèle .....	42
4 - Vérification du modèle .....	43
4-1 - Quelques remarques sur le dépouillement des résultats	43
4-2 - Le terme à une impureté .....	49
4-3 - Les effets d'interaction .....	55
5 - Les conséquences du modèle .....	59
6 - Conclusion .....	61
Références chap. II .....	64

CHAPITRE III - Résistivité dans l'état verre de spins .....	65
<u>1ère Partie : la résistivité à <math>T &lt; T_{max}</math></u> .....	67
1 - Introduction .....	67
2 - Présentation des résultats expérimentaux .....	67
3 - Le modèle de champ moléculaire .....	68
4 - Discussion .....	72
5 - Conclusion .....	73
<u>2ème Partie : La résistivité d'un verre de spins amorphe -</u>	
<u>Influence du libre parcours moyen</u> .....	75
1 - Résistivité d'un verre de spins amorphe .....	75
2 - Interprétation qualitative .....	76
3 - Les minimums de résistivité à $T \ll T_{max}$ .....	77
4 - Conclusion .....	79
Références chap. III .....	80
CHAPITRE IV - <u>Pt Co</u> .....	81
1 - Introduction .....	83
2 - Présentation des résultats expérimentaux .....	87
3 - Le modèle .....	90
4 - Application à la résistivité .....	91
5 - La résistivité à une impureté .....	98
6 - Résistivité des impuretés magnétiques .....	104
7 - Les minimums de résistivité .....	105
8 - Conclusion .....	107
Références chap. IV .....	108
CONCLUSION .....	111

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

---



Nous avons étudié par des mesures de résistivité à très basses températures les alliages Cu Mn, Au Fe et Pt Co. Nous avons effectué ces mesures entre 30 mK et 4 K. Les échantillons sont refroidis à l'aide d'un réfrigérateur à dilution. La résistivité est mesurée par une technique de zéro en alternatif avec détection synchrone. La précision relative est typiquement de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  pour des échantillons de résistance de 1 à 10 m $\Omega$ . Le dispositif expérimental a été décrit dans notre thèse de 3ème cycle.

Notre gamme de température est tout-à-fait adaptée à l'étude des phénomènes magnétiques car la contribution des phonons est alors négligeable. On obtient aisément une grande précision sur la variation thermique de la partie magnétique de la résistivité. Par contre, même à faible concentration, les interactions entre impuretés sont importantes et une analyse soignée en concentration est nécessaire pour séparer correctement l'effet à une impureté des effets d'interactions. Après avoir déterminé ces deux effets pour chaque système, nous les avons comparés aux théories existantes.

La température de Kondo du Cu Mn est très faible, elle est inférieure à notre domaine de température. L'Au Fe possède un  $T_K$  plus élevé, situé dans notre gamme de mesure. Le  $T_K$  du Pt Co est du même ordre de grandeur que celui de l'Au Fe. La forte susceptibilité du platine est à l'origine du très grand moment par impureté observé dans cet alliage.

#### Effet à une impureté

Depuis l'article original de Kondo en 1964, l'effet Kondo a été l'objet d'un très grand nombre de travaux. Mais ce n'est que récemment qu'il a reçu une solution satisfaisante. Wilson (1973), utilisant les méthodes du groupe de renormalisation a montré que l'on pouvait calculer numériquement les propriétés du système à toutes températures.

Mais, même dans le cas simple envisagé (étude de la susceptibilité pour  $S = 1/2$ , dans un modèle symétrique), les calculs demandent un temps d'ordinateur considérable dès qu'on essaie de les pousser au-dessous de la température de Kondo. Ce résultat apporte

néanmoins une contribution fondamentale car il montre qu'il est possible, en principe du moins, de connecter les approches hautes et basses températures qui sont les seules à donner un développement analytique susceptible d'être comparé à l'expérience. Tirant les conclusions du calcul de Wilson, Nozières (1973) a montré que les excitations du système à basses températures se décrivaient dans un formalisme de liquide de Fermi et donnaient notamment une contribution en  $T^2$  à la résistivité dans cette limite. Cependant, une comparaison directe à l'expérience nécessiterait tout d'abord la généralisation du modèle à  $l \neq 0$ ,  $S \neq 1/2$ , d'autre part, le cas symétrique envisagé correspond en pratique à des systèmes comme l'Au Cr pour lesquels  $T_K$  est extrêmement petit et pour lesquels la limite  $T \ll T_K$  est par conséquent difficile à attendre.

Nous avons montré dans le Cu Mn que, dans la limite  $T \gg T_K$ , la loi de Hamann (1967) permet une excellente interprétation des résultats, contrairement à ce que laissent croire les résultats de la littérature pour lesquels on avait appliqué abusivement cette loi trop loin de son domaine de validité.

Dans la région intermédiaire, c'est-à-dire au voisinage de  $T_K$ , il est intéressant de disposer d'une formule d'interpolation qui prédise correctement les effets et qui soit plus facile à mettre en oeuvre que le calcul de Wilson. Nous avons utilisé pour cela le modèle phénoménologique de déphasage dépendant de la température, développé par Souletie (1972). Une des raisons de ce choix est que ce modèle peut s'identifier à hautes températures à la formule de Hamann-Fischer et qu'il semble compatible à basses températures avec le résultat de Nozières.

Nous avons vérifié que, dans le cas de l'Au Fe, sur toute la gamme de température, la variation observée pour la différence de phase entre les deux directions de spin reste comparable au moment effectivement mesuré en susceptibilité ou en aimantation. L'application du modèle phénoménologique au Pt Co permet de la même manière de retrouver la variation effectivement mesurée du moment local sur le Co dans cette matrice de transition.

### Effet des interactions

Dans le Cu Mn où le moment reste bien défini dans toute la gamme de températures considérée, nous avons testé à  $T > T_{\text{ordre}}$  le modèle de paires introduit par Matho et Béal-Monod (1972) et montré qu'il donnait d'excellents résultats.

Pour l'Au Fe à faible concentration, ce modèle ne s'applique plus car la variation du moment due à l'effet Kondo devient importante. Nous montrons que l'on tient compte des résultats en introduisant dans l'interaction le déphasage dépendant de  $T$  qu'on a tiré de la loi à une impureté. Ceci nous permet de faire la connexion entre un régime dominé par l'effet Kondo où la résistivité ne montre plus de maximum et un régime de verre de spins où les interactions conservent au moment de toutes les impuretés la valeur des hautes températures.

Pour le Cu Mn, l'Au Fe et l'Au Mn, nous avons aussi étudié le régime verre de spins très au-dessous de  $T_{\text{ordre}}$  et mis en évidence une variation initiale en  $T^2$  de la résistivité qui reste inexpliquée.

Dans ces mêmes systèmes, on observe pour les très fortes valeurs de la résistivité résiduelle une remontée à  $T \ll T_{\text{ordre}}$ . Nous proposons une explication basée sur la valeur finie du libre parcours moyen qui limite la portée de l'interaction RKKY.

Dans le cas du Pt Co, nous confirmons pour l'essentiel les résultats des mesures magnétiques qui indiquent que les impuretés se groupent en paires ferromagnétiques si elles sont situées à une distance inférieure au rayon d'une sphère contenant environ 180 sites. Il semble qu'il faudrait en plus tenir compte d'une diminution du  $T_K$  des impuretés isolées lorsque la concentration de Co augmente.

REFERENCES

- 1 - Hamann D.R. (1967), Phys. Rev. 158, 570.
- 2 - Kondo J. (1964), Prog. Théoret. Phys. 32, 37.
- 3 - Matho K. and Béal-Monod M.T. (1972), Phys. Rev. B5, 1899.
- 4 - Nozières P. (1973), J. Low Temp. Phys. 17, 31.
- 5 - Souletie J. (1972), J. Low Temp. Phys. 7, 141.
- 6 - Wilson K. (1973), Nobel Symposium XXIV.

CHAPITRE I - Cu Mn



## 1 - Introduction

La température de Kondo du manganèse en solution dans le cuivre est de l'ordre de 10 mK. Dans les domaines de températures et de concentrations ordinairement accessibles, le Cu Mn se présente comme un système bien magnétique. L'interaction RKKY, entre moments, conduit à l'apparition d'un état verre de spin à basse température caractérisé par une susceptibilité finie et indépendante de  $c$  (à  $T=0$ ) (Careaga et al. 1967) et une variation en  $T$  de la chaleur spécifique également indépendante de  $c$  (Zimmerman et Hoare 1960 ; Du Chatenier De Nobel 1966 ; Dreyfus et al. 1964). Plus généralement, les propriétés s'expriment comme des lois universelles des variables réduites  $\frac{T}{c}$  et  $\frac{h}{c}$ . Ces lois d'échelles sont caractéristiques de la décroissance en  $\frac{1}{r^3}$  de l'interaction (Souletie et Tournier 1969).

Si les interactions entre impuretés ont été largement étudiées dans le Cu Mn, il n'en est pas de même de l'effet à une impureté qui ne peut être mis en évidence qu'à des températures voisines de 10 mK et pour des concentrations de quelques ppm.

Peu de techniques permettent de satisfaire à ces difficiles contraintes expérimentales. Ainsi, Hirschhoff et al. (1971) ont montré qu'à très basse température, la susceptibilité mesurée avec un détecteur à effet Josephson, s'extrapole pour  $c = 0$  vers une loi de Curie-Weiss avec  $\theta = 9,5 \pm 1,5$  mK. Les mesures d'orientation nucléaire (Flouquet 1973-1974) conduisent encore, à une température caractéristique  $\theta = 25 \pm 10$  mK.

En résistivité, l'interaction se caractérise par une rapide diminution de  $\rho$  quand les moments se couplent, qui, combinée avec le terme logarithmique de Kondo, donne un maximum à  $T_{\max}$  proportionnel à  $c$  (Kjekshus et Pearson 1962, Nakamura et Kinoshita 1969). Dans le cas d'une impureté magnétique comme le Mn dans le Cu, nous disposons d'une théorie des effets d'interactions (Matho et Béal-Monod 1972) que nous pourrions tester sur nos résultats.

## 2 - Présentation des résultats expérimentaux

Nous avons mesuré 11 échantillons dans la gamme de température qui s'étend de 35 mK à 4 K. Les concentrations sont comprises entre 10 ppm et 1 % de Mn. Dans le tableau I, on peut trouver les valeurs des concentrations nominales et les résultats des analyses pratiquées par spectroscopie d'absorption sur le lingot de départ avant découpage et tréfilage de l'échantillon. Dans la suite du texte ainsi que sur les figures, nous désignerons toujours l'échantillon considéré par sa concentration nominale, qui, à défaut d'être exacte, a l'avantage d'être une valeur ronde. Un échantillon traité de la même manière que les alliages a été mesuré entre 0,15 K et 4 K. Nous avons obtenu pour celui-ci  $\rho_0 = 1.310 \text{ n}\Omega\text{.cm}$  sans variation thermique observable dans cette gamme de température.

Figure 1

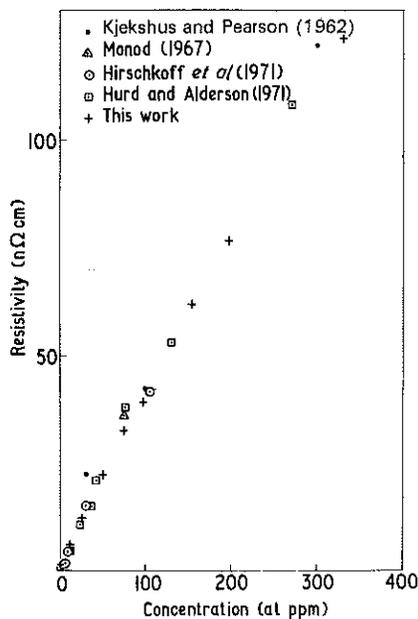


TABLEAU I

C nominale (ppm)	10	25	50	75	100	150	200	350	750	1000	10000
C analysée (ppm)	10.5	25.3	47.8	73	95.5	154.5	197	328	664	956	9000
C corrigé (ppm)	10.5	25	48	74	95	155	196	326	665	952	9000
$\rho_0$ corrigé (n $\Omega$ .cm)	2.64	2.52	3.85	4.27	2.8	2.75	2.15	0.2	6.43	2.48	2.76

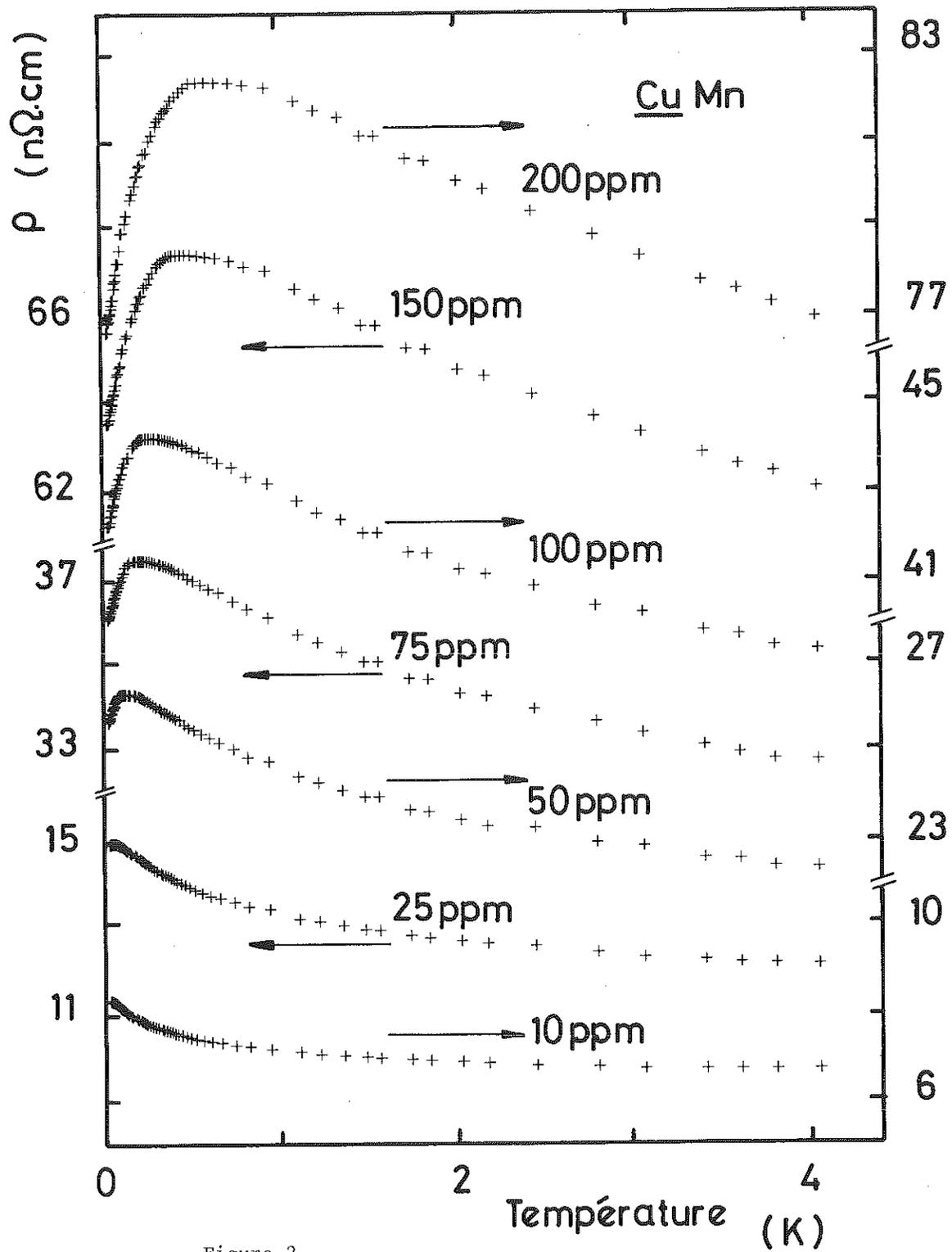


Figure 2

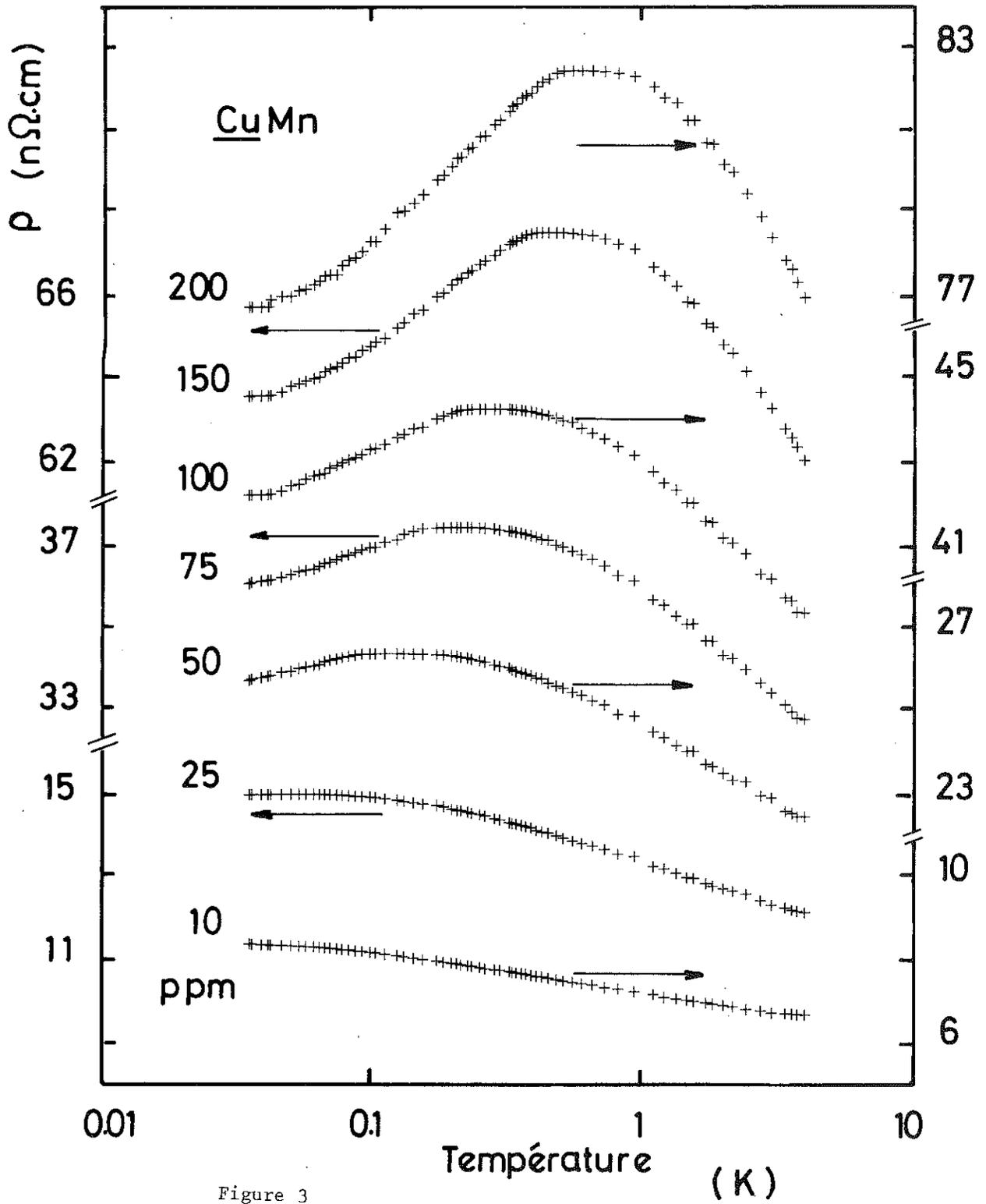


Figure 3

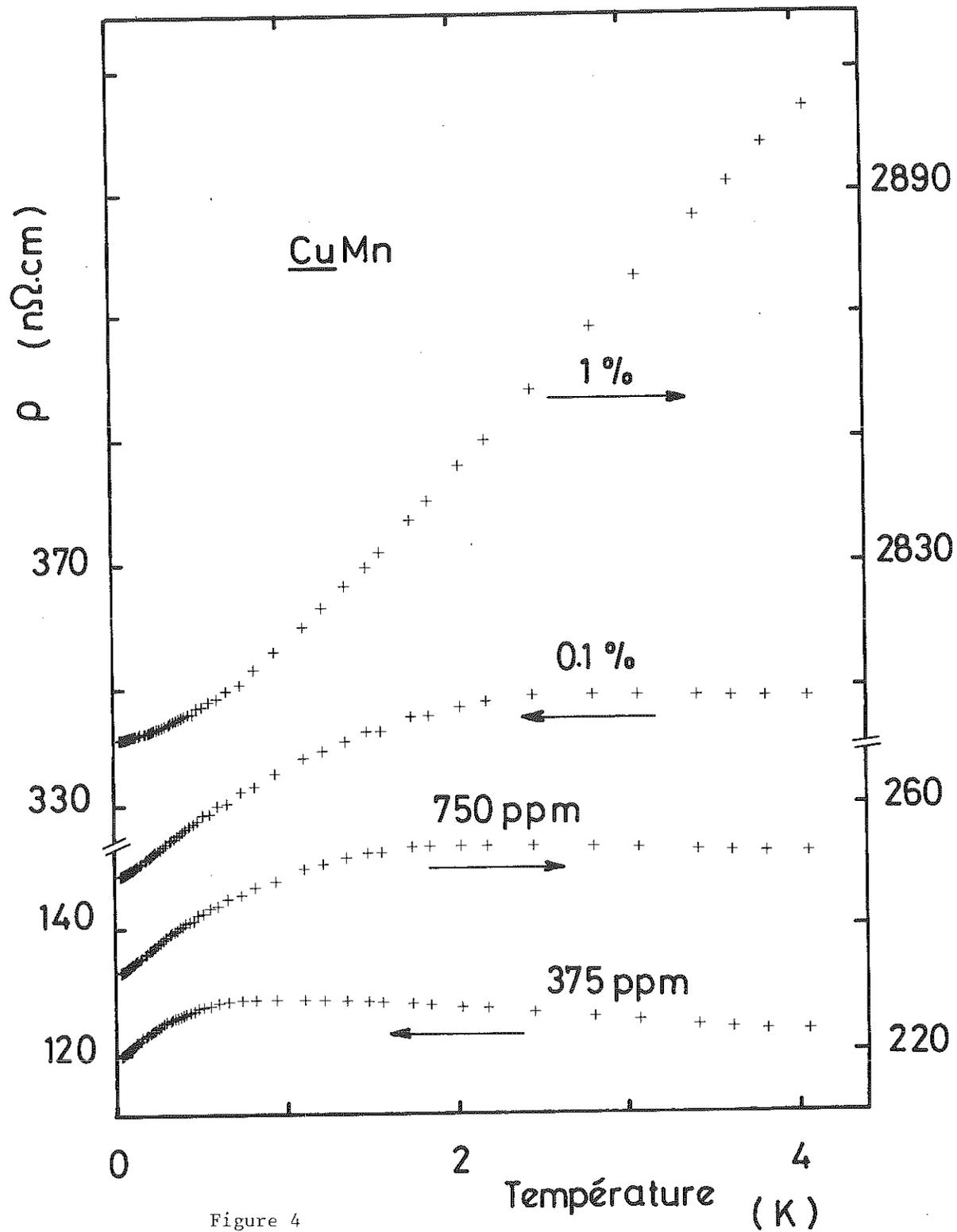


Figure 4

La résistivité à 4 K des alliages les plus dilués est portée en fonction de la concentration analysée sur la fig. 1, ainsi que les résultats de la littérature. On peut constater que la qualité métallurgique de nos échantillons est très correcte, et que, même pour les très faibles concentrations,  $\rho$  à 4 K n'est pas rigoureusement proportionnelle à  $c$  ; une faible déviation est observable. Notons également que la résiduelle de notre échantillon de cuivre est en remarquable accord avec les résultats très soignés de Alderson et Hurd (1971), la comparaison avec leurs mesures indique que  $\rho$  est affectée par un effet de taille important de  $0,5 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm}$  pour le diamètre  $d = 28 \times 10^{-3} \text{ cm}$  de notre échantillon.

Nous avons porté les résultats expérimentaux sur les fig. 2, 3 et 4. On peut trouver respectivement  $\rho$  en fonction de  $T$  et  $\log T$  pour les alliages les plus dilués, et  $\rho$  en fonction de  $T$  pour les plus concentrés. On voit clairement apparaître, pour les grandes valeurs de  $T/c$  le terme logarithmique caractéristique de l'effet à une impureté. La pente logarithmique mesurée à 4 K (fig. 5) ne reste cependant proportionnelle à  $c$  que pour les deux échantillons les plus dilués, montrant par là l'importance des effets d'interaction dans les domaines de température et concentration étudiés.

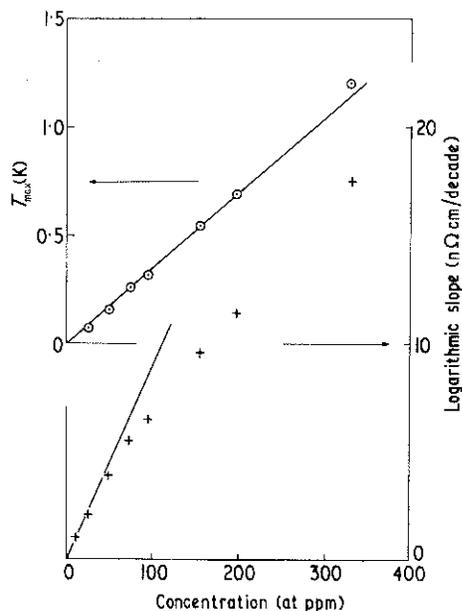


Figure 5

Ces interactions entre moments sont responsables du maximum de résistivité que l'on peut voir sur les courbes et qui se déplace vers les hautes températures quand la concentration de Mn augmente. On peut également constater sur la fig. 5 que la température de ces maxima est proportionnelle à  $c$ . Pour  $\frac{T_{\max}}{2} > T > \frac{T_{\max}}{8}$  la résistivité varie linéairement avec  $T$ . Comme le prévoit la théorie (Béal-Monod 1971), la pente des droites est identique pour toutes les concentrations. Cependant une courbure apparaît pour les plus faibles valeurs de  $T/c$ , comme cela peut se voir très nettement pour l'échantillon contenant 1 % de Mn. Nous reviendrons par la suite sur cette variation qui n'avait été ni observée, ni prévue par la théorie à l'époque où les mesures furent effectuées et qui, à ce jour, n'a toujours pas reçu d'explication satisfaisante.

### 3 - Rappels théoriques

#### 3-1 - L'effet à une impureté

Dans le modèle s-d, l'interaction des électrons de conduction de la matrice avec l'impureté est décrite par l'hamiltonien

$$\hat{H} = V - 2 J \vec{s} \cdot \vec{S} \quad (3-1)$$

où  $V$  est le terme potentiel et  $J$  le terme d'échange,  $\vec{s}$  et  $\vec{S}$  respectivement les spins des électrons de conduction et de l'impureté. Cette interaction est responsable de la diffusion des électrons de conduction par les moments localisés, ce qui donne pour la résistivité calculée au 1er ordre de Born (Yosida 1957) et pour  $\ell = 0$  (en unités atomiques  $e = \hbar = m = 1$ ).

$$R = \frac{2c}{k_F \rho} \left[ 2\pi^2 V^2 \rho^2 + 2\pi^2 J^2 \rho^2 S(S+1) \right] \quad (3-2)$$

où  $c$  est la concentration d'impuretés,  $p$  le nombre d'électrons de conduction par atome,  $k_F$  et  $\rho$  respectivement le vecteur d'onde et la densité d'état (par direction de spin) au niveau de Fermi. Les approximations d'ordre supérieur font apparaître une variation thermique

$R(T)$ , en  $\ln T$  pour l'ordre le plus bas (Kondo 1964). Une approximation plus élaborée a été introduite par Abrikosov (1965). Il a montré qu'il faut remplacer  $J\rho$  qui intervient dans (3-2) par  $J_{\text{eff}}(T)\rho$ , qui, dans la mesure où  $J_{\text{eff}}$  reste petit, est tel que :

$$J_{\text{eff}}(T)\rho = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}} \quad (3-3)$$

$$\text{avec } T_K = D \exp\left(\frac{-1}{2J\rho}\right). \quad (3-4)$$

Anderson (1970) a retrouvé plus directement ce résultat par des considérations de "scaling". La résistivité obtenue par ce moyen diverge à  $T_K$  comme d'ailleurs la susceptibilité. Ceci, n'est bien évidemment pas acceptable physiquement. Bien avant cette catastrophe,  $J_{\text{eff}}(T)$  n'est plus suffisamment petit pour que l'approximation qui conduit à (3-3) soit justifiée, et l'on peut douter que  $J_{\text{eff}}(T)$  diverge en fait à une température finie.

Une autre façon d'éliminer la divergence de la résistivité tout en s'accommodant de celle de  $J_{\text{eff}}(T)$ , est d'introduire  $J_{\text{eff}}(T)\rho$  non pas dans (3-2) qui est une approximation valable pour  $J$  petit, mais dans une expression qui reste finie quel que soit  $J$ . Nous allons voir que c'est le cas de la loi de Hamann (1967). L'équation de Hamann, modifiée par Fischer(1969) pour tenir compte des effets potentiels, à  $T = D$  s'écrit :

$$\rho/c = R(T=D) = R_0 \left\{ 1 - \cos 2\delta_v \left[ 1 + 4\pi^2 J^2 \rho^2 S(S+1) \right]^{-1/2} \right\} \quad (3-5)$$

qui est bien identique à (3-2) quand  $J$  est petit, mais qui reste finie quel que soit  $J$ . Si on reporte (3-3) dans cette expression, on retrouve le résultat de Hamann à toutes températures.

$$R(T) = R_0 \left[ 1 + \cos 2\delta_v \frac{\ln \frac{T}{T_K}}{\sqrt{\pi^2 S(S+1) + \ln^2 \frac{T}{T_K}}} \right]. \quad (3-6)$$

Il est intéressant de remarquer que, si on pose :

$$J\rho = \frac{\text{tg} \frac{2 S \pi}{5}}{2\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (3-7)$$

à  $T = D$ , l'expression (3-5), à la différence de (3-2) s'identifie au résultat de Blandin et Friedel (1959) pour une impureté magnétique soit :

$$R = R_0 \left[ 1 - \cos 2 \delta_V \times \cos 2 \delta_M \right] \quad (3-8)$$

avec

$$2\delta_V = \delta_+ + \delta_- = \frac{Z\pi}{5} \quad (3-9)$$

$$2\delta_M = \delta_+ - \delta_- = \frac{2 S \pi}{5} . \quad (3-10)$$

$\delta_+$  et  $\delta_-$  sont les déphasages des états liés virtuels respectivement de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ ,  $Z$  est la différence de charge entre la matrice et l'impureté et  $S$  est le spin de cette dernière.

On sait que l'expression (3-8) est remarquablement vérifiée pour tous les systèmes. Nous pouvons le constater sur la figure 12 où nous avons porté les résultats pour les limites magnétique et non-magnétique des impuretés 3d dans l'Au et le Cu. Le résultat de Friedel ne préjuge pas de la petitesse du potentiel diffuseur, et permet de plus de relier les grandeurs  $V$  et  $J$  du modèle s-d, qui apparaissent dans (3-1) comme de simples paramètres, à  $Z$  ou  $E_F$ .

Le fait d'introduire  $J_{\text{eff}}(T)$  dans (3-5) pour retrouver la loi de Hamann à toutes températures, est équivalent à l'approche phénoménologique de Souletie (1972 et 1975) qui remplace, dans (3-8),  $\delta_M$  par un déphasage  $\delta_m(T)$  (ou un spin effectif  $S_{\text{eff}}(T)$ ) qui dépend de  $T$  et qui décrit ainsi la résistivité à toute température. Cette approche permet de décrire toutes les grandeurs qui s'expriment en fonction du spin effectif ou des déphasages et est en remarquable accord avec l'expérience. La loi de Hamann (3-6) est donc équivalente au modèle phénoménologique lorsque :

$$2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \text{arctg} \frac{\ln T/T_K}{\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (3-11)$$

(v. tableau II pour le détail des expressions équivalentes et les relations entre les différents coefficients). Notons que pour  $S$  proche de  $\frac{5}{2}$  (ou  $2\delta_M \rightarrow \pi$ ) à hautes températures (3-7) devient suffisamment faible pour redonner l'équation (3-2). Les limites de vali-

dité de la loi de Hamann apparaissent donc clairement. L'équation (3-3) qui conduit à (3-11) (en utilisant (3-7) et (3-10) à toute température) doit être valable; on doit donc être loin de la divergence et donc  $T \gg T_K$ . De plus, pour que (3-7) donne un petit  $J_{\text{eff}}$  à hautes températures, il faut que  $2\delta \rightarrow \pi$  dans ce domaine de température. Notons à ce propos qu'une ambiguïté subsiste sur la relation entre le spin et le déphasage. L'expression (3-8) de Friedel et Blandin est le résultat d'un calcul Hartree-Fock qui, en principe, néglige les termes spin flip. Le fait qu'on puisse réaliser l'identification de l'équation (3-8) avec l'expression (3-5) qui en principe en tient compte, apparaît étonnant. Nous avons utilisé

$$2\delta_m(T) = \frac{2 S_{\text{eff}}(T)\pi}{5} \quad (3-12)$$

Tableau II

$$R(T) = R_0 \left[ 1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m(T) \right]$$

avec  $R_0 = \frac{2(2\ell+1)\pi}{k_F P}$

Si  $2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \arctg \beta \ln T/T_K$

comme  $\cos\left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right) = \frac{-\text{tg } \alpha}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \alpha}}$

$$R(T) = R_0 \left[ 1 + \cos 2\delta_v \frac{\beta \ln T/T_K}{\sqrt{1 + \beta^2 \ln^2 T/T_K}} \right]$$

avec  $A = R_0 (1 + \cos 2\delta_v)$   
 $C = -2R_0 \cos 2\delta_v$   
 $\frac{2}{\pi^2 S(S+1)} = \frac{1}{\beta^2}$

ou  $R(T) = A + C/2 \left[ 1 - \frac{\ln T/T_K}{\sqrt{\ln^2 T/T_K + \pi^2 S(S+1)}} \right]$

### 3-2 - L'interaction

Dans le modèle de Friedel qui a conduit à l'expression (3-8), l'interaction entre deux moments résulte d'une double résonance entre les états liés virtuels (Caroli 1967) et s'écrit :

$$E_{\text{int}} = \frac{(2\ell+1)^2 E_F}{2\pi S(S+1)} \sin^2(\delta_+ - \delta_-) \times \frac{\cos[2k_{\text{F}r} + 2(\delta_+ + \delta_-)]}{(k_{\text{F}r})^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (3-13)$$

Elle s'écrit aussi en utilisant (3-9) et (3-10) :

$$E_{\text{int}} = \frac{(2\ell+1)^2 E_F}{2\pi S(S+1)} \sin^2 \frac{2S\pi}{5} \frac{\cos(2k_{\text{F}r} + \frac{2Z\pi}{5})}{(k_{\text{F}r})^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (3-14)$$

On vérifiera aisément que, dans la limite où  $J\rho$  est petit et où dans l'équation (3-7) la  $\text{tg}$  peut s'identifier à un  $\text{sin}$ , l'expression (3-14) se réduit bien à la forme habituelle RKKY (Kittel 1968) :

$$E_{\text{int}} = \frac{3W_1 v_0}{2\pi} \sqrt{2} \frac{\cos(2k_{\text{F}r} + \phi)}{r^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (3-15)$$

avec

$$W_1 = \frac{(2\ell+1)^2 (2J\rho)^2}{9\sqrt{2}} E_F \quad (3-16)$$

où  $v_0$  est le volume/atome et où on a utilisé l'expression

$$k_{\text{F}}^3 = \frac{3\pi^2}{v_0} \quad (3-17)$$

valable pour des électrons libres.

### 3-3 - Effet des interactions sur la résistivité

Ecrivons :

$$R_v + f(T)$$

la contribution des impuretés isolées. Nous définissons comme isolées les impuretés qui se trouvent seules dans une sphère thermique de rayon  $r_0$  tel que :

$$\frac{3W_1v_0}{2\pi r_0^3} = k_B T \quad (3-18)$$

En effet, si une autre impureté se trouvait dans cette sphère l'énergie d'interaction (moyennée sur les oscillations spatiales, équation (3-15)

$$\bar{E}_{int} = \frac{3W_1v_0}{2\pi r_0^3} \quad (3-19)$$

serait supérieure à l'agitation thermique et les deux moments seraient couplés. Le  $T_K$  d'une telle paire, dont la réalité expérimentale a été largement démontrée (Tholence et Tournier 1970) est abaissé et en première approximation la contribution d'une impureté ainsi couplée est  $R_v$ .

La sphère thermique contient  $z$  sites tels que :

$$z = \frac{4\pi r_0^3}{3v_0} = \frac{2W_1}{k_B T} \quad (3-20)$$

$$c(1-c)^z \approx c(1-cz) \quad (3-21)$$

est la concentration d'impuretés isolées, et

$$c \left[ 1 - (1-c)^z \right] \approx c^2 z \quad (3-22)$$

celle des moments couplés. La résistivité totale s'écrit finalement :

$$\rho(c, T) = c \left[ R_v + f(T) \left( 1 - \frac{2W_1c}{k_B T} \right) \right] \quad (3-23)$$

ou 
$$\rho(c, T) = c \left[ R_v + f(T) \left( 1 - \frac{cT_2}{2T} \right) \right] \quad (3-24)$$

$$\text{avec } T_2 = \frac{4W_1}{k_B} . \quad (3-25)$$

Le calcul plus élaboré de Matho et Béal-Monod (1972) donne plus précisément pour  $S = 2$

$$T_2 = 2,8 \frac{W_1}{k_B} . \quad (3-26)$$

Ces auteurs ont montré que, de façon générale,

$$\rho(c, T) = c \left[ R_V + f(T) L \left( \frac{c}{T} \right) \right] \quad (3-27)$$

Si  $R(T) = R_V + f(T)$  est la résistivité à une impureté dans l'approximation de Kondo (1964)

$$R(T) \sim \ln \frac{T}{T_F} \quad (3-28)$$

ou de Abrikosov (1965)

$$R(T) \sim \frac{1}{\ln^2 T/T_K} \quad (3-29)$$

La fonction  $L\left(\frac{c}{T}\right)$  tient compte complètement de l'effet des interactions que l'on peut ainsi factoriser en  $\frac{c}{T}$ . Dans la limite des faibles  $\frac{c}{T}$  (limite des paires)  $L$  se développe en

$$L_p = 1 - \frac{cT_2}{2T} \quad (3-30)$$

Matho et Béal-Monod ont aussi montré que la fonction d'interaction est comprise entre les 2 bornes

$$L_{\text{inf}} = \left(1 + \frac{1}{2} x\right) e^{-x} \quad (3-31)$$

$$\text{et } L_{\text{sup}} = \frac{1}{2} e^{-x} + \frac{1}{2} \quad (3-32)$$

$$\text{avec } x = \frac{cT_2}{T} . \quad (3-33)$$

Bien que cette fonction ne soit pas calculable pour les grands  $\frac{c}{T}$ , ils en donnent une estimation raisonnable :

$$L_{\text{ex}} = \frac{1 - e^{-x}}{x} \quad (3-34)$$

$T_2$  qui est proportionnel à l'interaction RKKY dépend du spin de l'impureté et vaut :

$$T_2 = \frac{2W_1}{k_B} 1.15 \sqrt{S} \frac{S+1}{S+3/2} \quad (3-35)$$

ou encore avec (3-14), (3-15), et (3-16) :

$$T_2 = \frac{1.15\sqrt{2} (2l+1)^2 T_F}{9\pi^2 \sqrt{S} (S+3/2)} \sin^2\left(\frac{2S\pi}{5}\right). \quad (3-36)$$

L'expression (3-27) n'a été démontrée que lorsque la résistivité à une impureté peut être décrite par la loi de Kondo ou de Abrikosov. La théorie n'est donc strictement applicable que pour  $T \gg T_K$  lorsque ces approximations sont valables. De même (3-27) est obtenue en supposant que RKKY est donnée par sa forme asymptotique, ce qui est vérifié pour les faibles concentrations lorsque le nombre d'impuretés en position de premiers voisins est suffisamment petit. 1 % est un ordre de grandeur raisonnable pour cette concentration limite.

#### 4 - Interprétation des résultats expérimentaux

##### 4-1 - Quelques remarques sur le dépouillement des résultats

En pratique, il est aisé de montrer en utilisant (3-27) et (3-30) que, dans un diagramme  $\rho/c$  en fonction de  $c/T$  (fig. 6), les courbes pour  $T = T_i$  sont homothétiques par rapport à la droite horizontale,  $\rho/c = R_V$ . De plus, elles s'extrapolent pour  $\frac{c}{T} = 0$  vers la valeur  $R_V + f(T_i)$  de la loi à une impureté, et les tangentes à ces courbes en  $\frac{c}{T} = 0$  convergent vers le point d'abscisse  $\frac{c}{T} = \frac{2}{T_2}$  et d'ordonnée  $\rho/c = R_V$ .

Nous utiliserons ces propriétés géométriques pour calculer  $R_V$  et  $T_2$ , ainsi que la résistivité à une impureté pour chaque température.

Soulignons encore une petite difficulté expérimentale. Dans un diagramme en  $\rho/c$ , une faible erreur sur la concentration ou

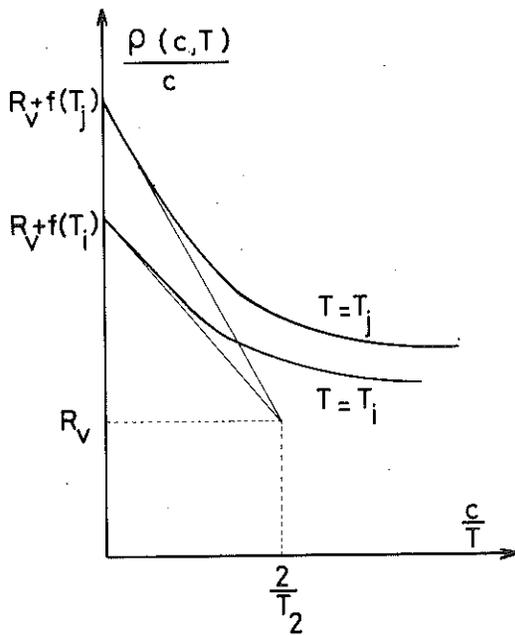


Figure 6

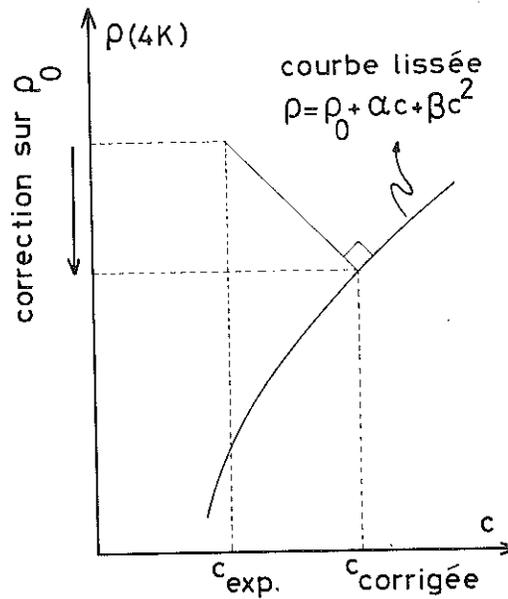


Figure 7

sur  $\rho_0$  (résistivité due à des contributions autres que le Mn : écouissage, impuretés non-contrôlées ...) produit des déviations systématiques pour chaque échantillon, d'autant plus importantes que  $c$  est faible. Cependant, pour une température donnée, la résistivité s'écrit :

$$\rho(c, T) = \alpha(T) c + \beta(T) c^2. \quad (4-1)$$

Ce développement est d'autant mieux vérifiée que  $T$  est élevée (v équation (3-23) et (3-24)). Nous avons donc modifié  $c$  et  $\rho_0 = 1.31 \text{ n}\Omega.\text{cm}$  mesuré pour le cuivre pour que, à  $T = 4,06 \text{ K}$ , on ait rigoureusement :

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0 = \alpha c + \beta c^2 \quad (4-2)$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant calculés par moindres carrés,  $c$  et  $\rho_0$  corrigés comme indiqué sur la figure 7. Les corrections restent toujours très faibles et dans la limite de l'incertitude. Le détail en est indiqué dans le tableau I.

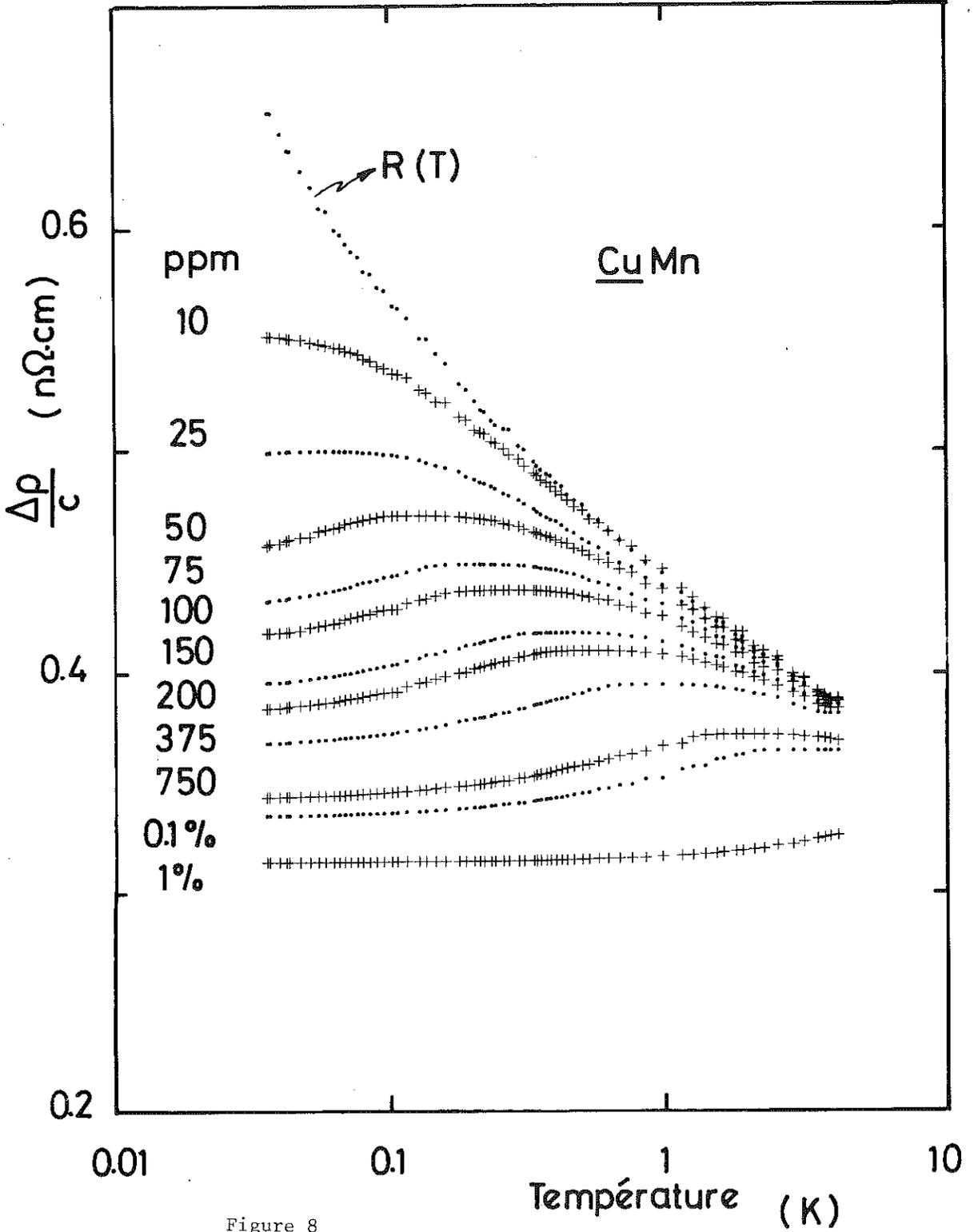


Figure 8

4-2 - Les effets d'interaction

En utilisant les paramètres corrigés, on obtient les résultats de la figure 8 où nous avons porté  $(\rho - \rho_0)/c$  en fonction de  $\log$  de  $T$  pour tous les échantillons. Sur cette figure, nous avons aussi représenté la résistivité extrapolée à  $c = 0$ .  $\Delta\rho/c$  est tracé en fonction de  $c/T$  sur la figure 9 pour 8 valeurs de la température pour  $c/T < 3000$  ppm/K. Les propriétés des courbes à  $T = \text{cste}$ , rappelées plus haut, sont clairement mises en évidence. Les courbes varient linéairement jusqu'à environ  $\frac{c}{T} = 250$  ppm/K qui, précisément, est de l'ordre de grandeur de  $\frac{c}{T_{\text{max}}}$ . Cela implique que les entités qui se couplent à  $T > T_{\text{max}}$  sont simplement des paires. Le point de convergence de la partie linéaire est déterminé par une méthode de moindres carrés. On déduit de la valeur des coordonnées :

$$R_V = 0,287 \pm 0.006 \text{ n}\Omega.\text{cm/ppm} = 287 \text{ }\mu\Omega.\text{cm} \quad (4-3)$$

$$\text{et } T_2 = 2,19 \pm 0,12 \text{ mK/ppm} = 2190 \text{ K.} \quad (4-4)$$

Ces paramètres étant connus, il est facile de calculer pour chaque valeur de  $T$ , le terme à une impureté :

$$R(T) = R_V + f(T) \quad (4-5)$$

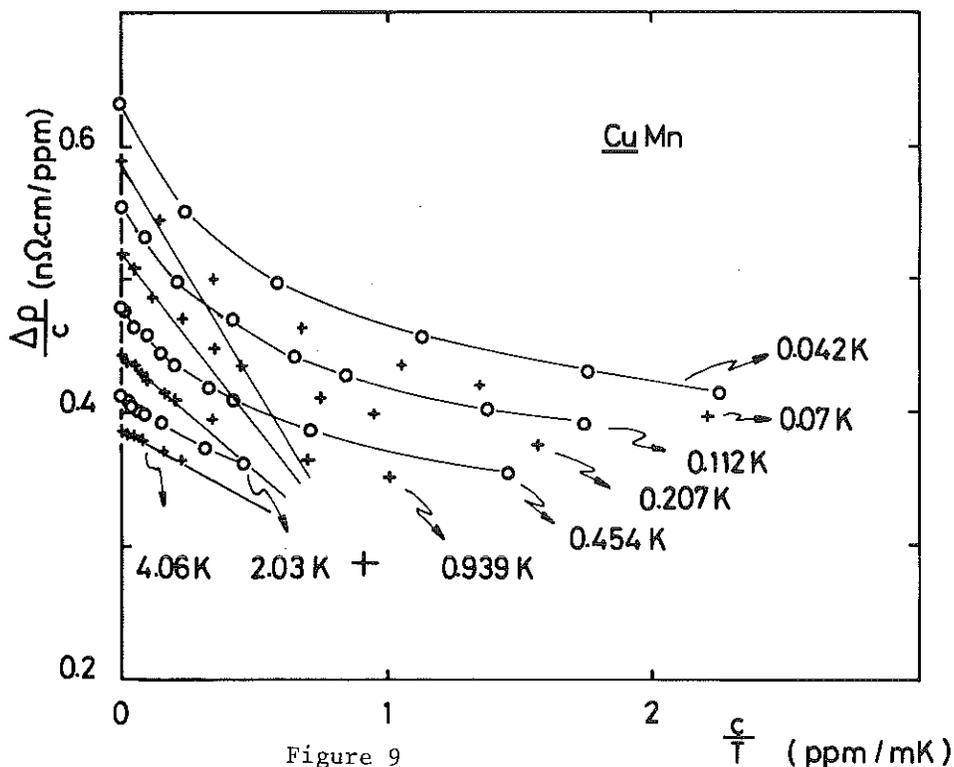
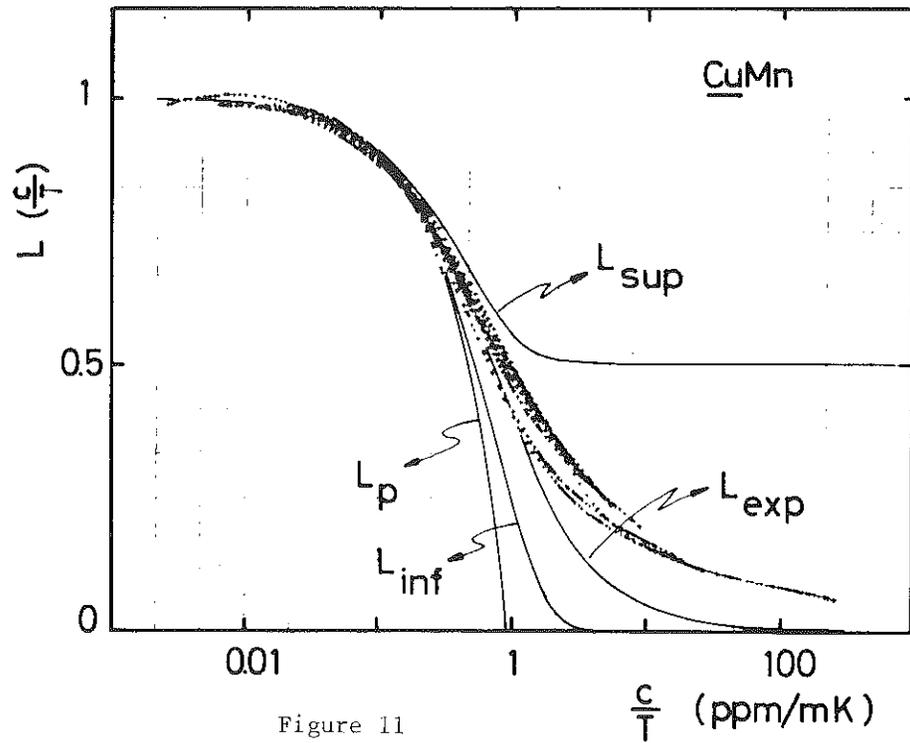
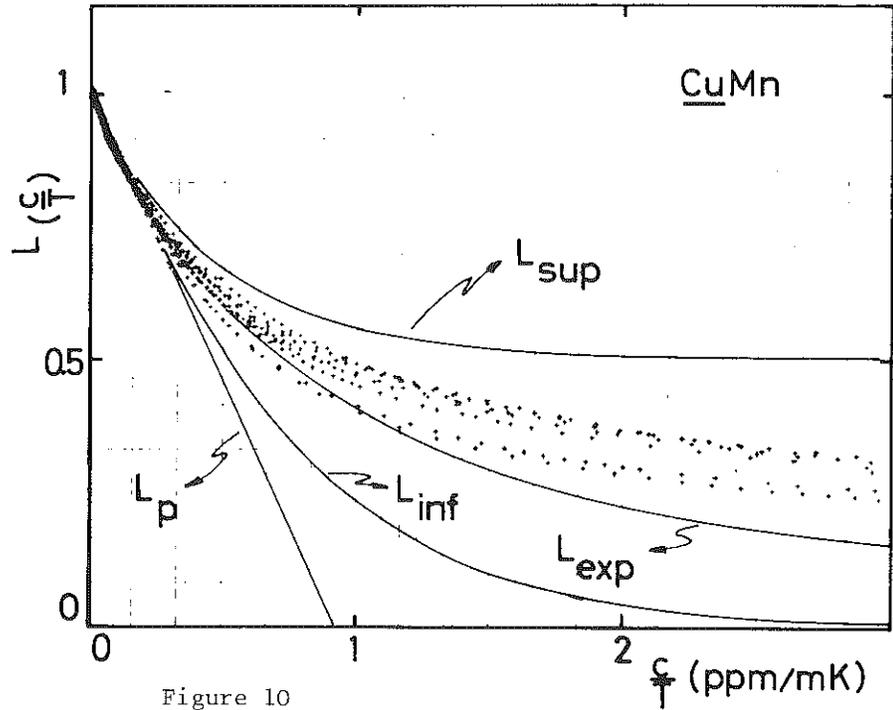


Figure 9



et pour chaque valeur de  $c/T$  la fonction d'interaction

$$L(c/T) = \frac{\Delta\rho/c - R_V}{f(T)} . \quad (4-6)$$

Nous avons porté sur la figure 10  $L(c/T)$  en fonction de  $c/T$  pour les faibles valeurs de cette variable et en fonction de  $\log(c/T)$  sur la figure 11. On peut observer que la superposition des résultats est excellente pour l'ensemble des échantillons dans un domaine de variation de  $10^5$  pour  $c/T$ .

Les fonctions théoriques  $L_p$ ,  $L_{inf}$ ,  $L_{sup}$  et  $L_{ex}$  introduites par Matho et Béal-Monod, sont aussi tracées sur les figures 10 et 11.

La valeur de  $T_2 = 2190$  K mesurée correspond au résultat théorique prédit par la formule (3-36) avec

$$S = 2,04 \quad (4-7)$$

(c.a.d. à 2 % de la valeur donnée par la règle de Hund). En appliquant la formule (3-7), on obtient encore :

$$J\rho = - 0,042 \quad (4-8)$$

soit avec 
$$2\rho = \frac{3}{2E_F} = 0,214 \text{ eV}^{-1} \quad (4-9)$$

$$J = - 0,39 \text{ eV} \quad (4-10)$$

#### 4-3 - Le terme à une impureté

La résistivité à une impureté  $R(T)$  est représentée sur la figure 8. On peut observer sur cette figure, ainsi que sur la figure 9, que l'extrapolation qui conduit à ce terme se fait avec une grande précision à hautes températures, car  $L(\frac{c}{T})$  est alors linéaire en  $\frac{c}{T}$  pour un grand nombre d'échantillons et  $R(T)$  est peu différent des valeurs de  $\rho/c$  mesurées. Elle devient moins précise à basse température car il faut alors tenir compte des courbures de la fonction d'interaction et la valeur limite est assez éloignée de la résistivité mesurée pour l'échantillon le moins concentré. L'incertitude sur  $R(T)$  résultant de cette extrapolation est estimée à  $\pm 0,002 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm/ppm}$  vers 4 K et  $0,015 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm/ppm}$  vers 40 mK. La

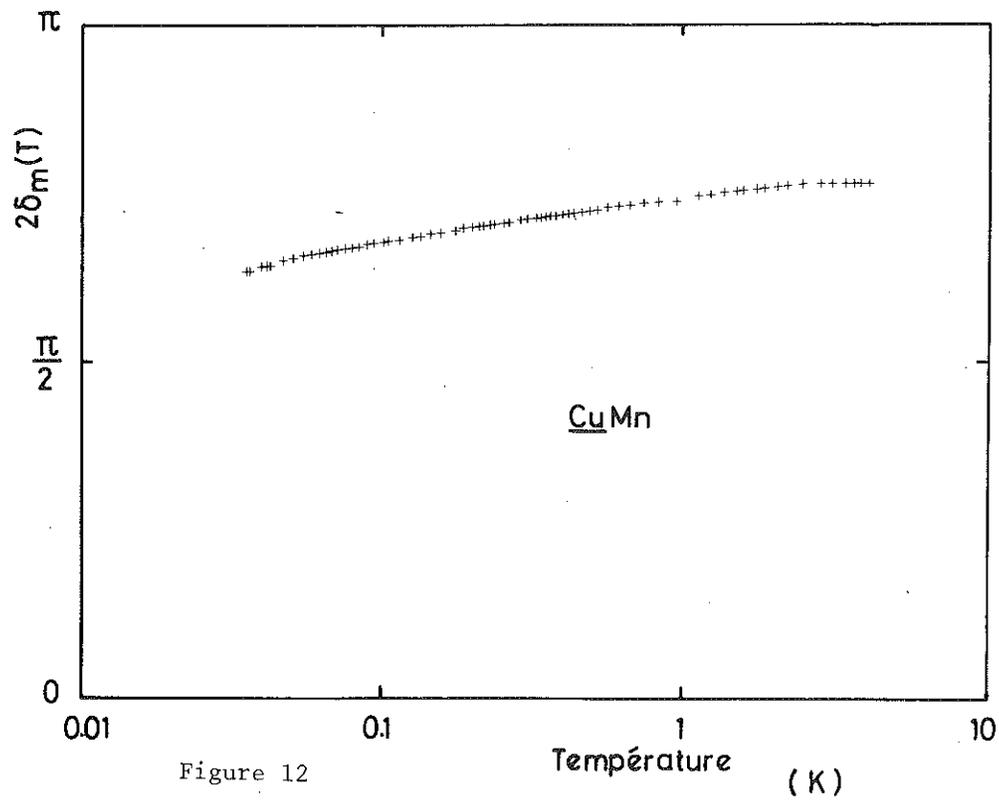


Figure 12

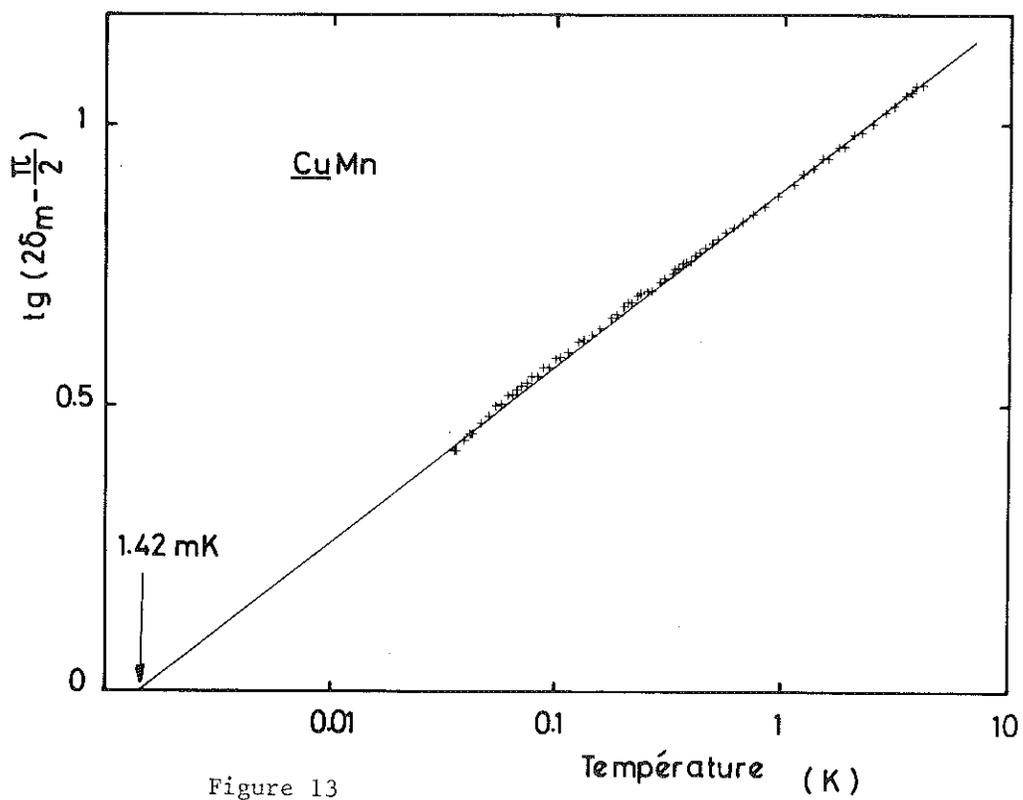


Figure 13

courbe  $R(T)$  en fonction de  $\log T$  montre clairement une courbure vers le haut qui est masquée par les effets d'interactions pour les résistivités mesurées, même dans le cas du 10 ppm.

Si (v. tableau I) :

$$R(T) = R_0 \left[ 1 - \cos \frac{Z\pi}{5} \cos 2\delta_m(T) \right] \quad (4-11)$$

$$2\delta_m(T) = \arccos \left( \frac{1 - \frac{R(T)}{R_0}}{\cos \frac{Z\pi}{5}} \right) . \quad (4-12)$$

Nous avons utilisé  $R_0 = 0,95 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/ppm}$ , calculé pour une matrice de cuivre dans un modèle d'électron libre et  $Z = 4$  ; différence de charge entre le Cu et le Mn. Nous avons calculé pour chaque température  $2\delta_m(T)$  à partir de  $R(T)$ . Les résultats sont portés en fonction de  $\log T$  sur la figure 12.

Si :

$$2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{\ln \frac{T}{T_K}}{\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (4-13)$$

(v. tableau II),  $\text{tg}(2\delta_m(T) - \pi/2)$  est une fonction linéaire de  $\log T$  comme le montre la figure 13. De la pente de la droite, on tire :

$$S = 1,9 \quad (4-14)$$

et  $T_K = 1,42 \text{ mK}$  (4-15)

tel que  $2\delta_m(T_K) = \frac{\pi}{2}$  . (4-16)

La résistivité à une impureté  $R(T)$  est donc bien décrite par l'expression (4-11) avec un déphasage donné par (4-13), donc par une loi de Hamann (v. tableau I).

Nous avons imposé les valeurs théoriques pour  $R_0$  et  $2\delta_v = \frac{Z\pi}{5}$ , ce qui est légitime car, pour tous les systèmes, comme le montre la figure 14 pour les matrices d'Au et de Cu, elles conduisent aux valeurs limites à hautes et à basses températures avec une précision dans tous les cas inférieure à l'erreur de mesure.

$S$  calculé (équation (4-14)) est en excellent accord avec

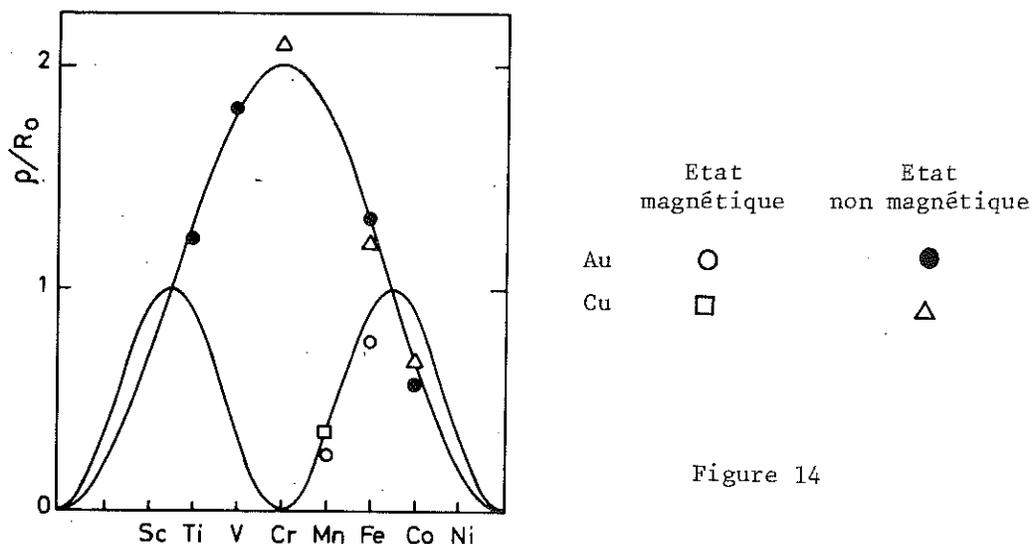
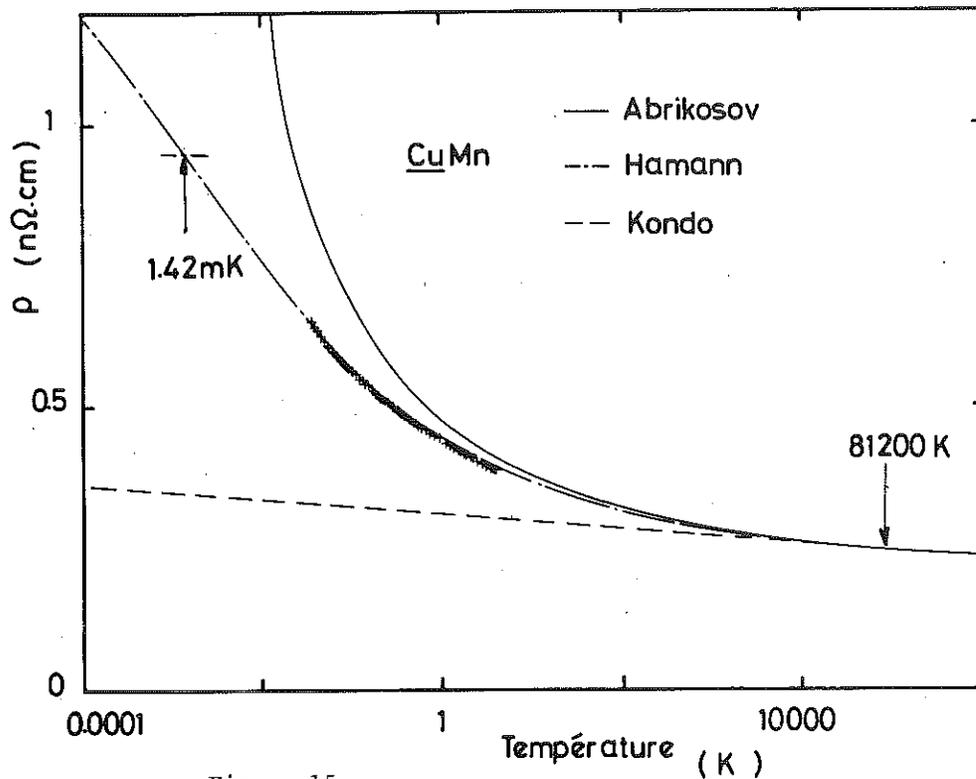


Figure 14

le résultat théorique  $S = 2$  et la valeur calculée à partir du terme d'interaction. C'est le premier système où, de la loi de Hamann, on déduit un spin en accord avec les prévisions théoriques. On obtient généralement  $S = 0.5$  quel que soit le système (Heeger 1969). Nous pouvons comprendre pourquoi on obtient ce résultat erroné ; c'est qu'on utilise abusivement la loi de Hamann autour de  $T_K$ , alors que, comme nous l'avons vu, dans ce domaine  $J_{\text{eff}}$  est trop grand pour que cette approximation soit valable. Nous reviendrons sur ce point dans le cas de l'Au Fe, ainsi que sur la détermination de  $T_K$ . Cependant, dès maintenant, on peut noter que le  $T_K$  calculé est un peu faible par rapport aux autres déterminations expérimentales, mais l'ordre de grandeur est correct et on sait que la valeur précise dépend de la propriété étudiée et du modèle utilisé.

La figure 12 représente la variation du déphasage (donc du spin effectif) en fonction de la température. Sur la figure 13, on a la variation de  $\frac{1}{J_{\text{eff}}\rho}$ . En positionnant  $T = D$  sur ces figures, on obtient les valeurs de ces paramètres dans la limite magnétique. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour  $\delta_M$ ,  $J\rho$  et  $S$  quand on fait  $D = T_F = 81200$  K

D	$2\delta_M$	$ J\rho $	S
81200 K	2.75 rad	0.028	2.19



L'accord entre ces résultats et ceux déduits de l'interaction est excellent (Equation (4-7) et (4-8)).

Sur la figure 15, nous avons porté les lois de Abrikosov et de Kondo, développées à partir de la formule de Hamann autour de  $T_F$ . On voit sur cette figure que ces deux lois ne sont pas applicables dans notre domaine de mesures. Cela appelle une remarque, car la théorie de Matho et Béal-Monod (1972) que nous avons utilisée pour interpréter les effets d'interactions suppose que l'une de ces 2 approximations soit valable pour que la fonction d'interaction puisse se factoriser en  $c/T$ . Cependant, nous avons montré expérimentalement que cette factorisation reste bien vérifiée, bien que l'effet à une impureté ne suive plus une simple loi de Kondo ou même de Abrikosov.

## 5 - Conclusion

Grâce à une analyse soignée de nos résultats en fonction de  $c$ , nous avons mis en évidence une courbure de  $\rho$  en fonction de  $\log T$  pour le terme à une impureté qui disparaît sous l'effet des interactions même pour  $c$  aussi faible que 10 ppm.

Nous avons analysé le terme à une impureté avec la loi de Hamann. Cette loi est habituellement utilisée en considérant que  $S$ ,  $T_K$ ,  $R_0$  et  $\delta_v$  sont des paramètres ajustables. Nous avons montré l'équivalence de cette loi avec le modèle phénoménologique de spin dépendant de  $T$ . Cette équivalence permet de fixer à priori les valeurs des 4 paramètres, qui sont aussi celles qui découlent de l'analyse des résultats expérimentaux.

Ces mêmes valeurs permettent également de tenir compte des effets d'interaction en utilisant le modèle de Matho et Béal-Monod qui est alors applicable. De ce qui précède, il résulte que nos résultats sont bien décrits par un modèle à zéro paramètre. Le Cu Mn est le premier système, pour lequel un tel succès est obtenu. Dans tous les cas où la fonction de Hamann a été utilisée, on a dû distordre les paramètres ajustables (en particulier imposer une valeur visiblement trop faible pour  $S$ , généralement  $S \sim \frac{1}{2}$ ). Les raisons de ce succès sont finalement très simples. Nous avons utilisé cette loi théorique dans son domaine de validité, c.à.d. lorsque  $J_{\text{eff}}\theta$  est faible ou  $T \gg T_K$  ou encore  $S_{\text{eff}}(T)$  peu différent de  $S_{\text{max}}$ . Ces conditions sont aussi celles où l'on peut employer le modèle d'interaction de Matho et Béal-Monod.

On attend des déviations importantes quand on s'approche de  $T_K$ , aussi bien pour le traitement de l'effet à une impureté que pour celui des interactions. C'est l'étude de ces déviations qui va faire l'objet du chapitre suivant relatif aux alliages Au Fe. On avait en effet le choix :

- de décroître la température et la concentration pour s'approcher de ce régime avec le système Cu Mn,

- ou, plus simplement, d'étudier ces effets dans la même gamme de température et de concentration avec un système à  $T_K$  situé dans notre domaine de mesure.

Notons aussi comme un fait qui mérite d'être signalé la factorisation des effets d'interaction, dans notre gamme d'erreur, sous la forme :

$$R_V + f(T) L\left(\frac{c}{T}\right)$$

quand  $\frac{c}{T}$  varie de 5 ordres de grandeur.

Références Chapitre I

- Abrikosov A.A. (1965), *Physics* 2, 5.
- Alderson J.E.A. and Hurd C.M. (1971), *Phil. Mag.* 24, 1239.
- Anderson P.W. (1970), *J. Phys. C* 3, 2346.
- Béal-Monod M.T. (1971), *Solid State Commun.* 9, 1443.
- Blandin A. et Friedel J. (1959), *J. Phys. Radium* 20, 160.
- Careaga J.A., Dreyfus B., Tournier R., and Weil L. (1967), *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Low Temperature Physics, Moscow* 4, 284.
- Caroli B. (1967), *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1427.
- Dreyfus B., Souletie J., Tournier R. et Weil L. (1964), *Compt. Rend.* 259, 4266.
- Du Chatenier F.J. and De Nobel J. (1966), *Physica* 32, 1097.
- Fischer K. (1969), *Z. Physik* 225, 444.
- Flouquet J. (1973-1974), *Ann. Phys.* 8, 5.
- Hamann D.R. (1967), *Phys. Rev.* 158, 570.
- Heeger A.J. (1969), *Solid State Phys.* 23, 283.
- Hirschhoff E.C., Symko O.G. and Wheatley J.C., (1971), *J. Low temp. Phys.* 5, 155.
- Hurd C.M. and Alderson J.E.A. (1971), *Phys. Rev.* B4, 1088.
- Kittel C. (1968), *Solid State Phys.* 22, 1.
- Kjekshus A. and Pearson W.B. (1962), *Can. J. Phys.* 40, 98.
- Kondo J. (1964), *Prog. Theoret. Phys.* 32, 37.
- Matho K. and Béal-Monod M.T. (1972), *Phys. Rev.* B5, 1899.
- Monod P. (1967), *Phys. Rev. Letters* 19, 113.
- Nakamura A. and Kinoshita N. (1969), *J. Phys. Soc. Japan* 27, 282.
- Rizzuto C. (1974), *Rep. Prog. Phys.* 37, 147.
- Souletie J. (1972), *J. Low Temp. Phys.* 7, 141.
- Souletie J. (1975), *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5, 342.
- Souletie J. and Tournier R. (1969), *J. Low Temp. Phys.* 1, 95.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1970), *Phys. Rev. Letters* 25, 867.
- Yosida K. (1957), *Phys. Rev.* 107, 396.
- Zimmerman J.E. and Hoare F.F. (1960), *J. Phys. Chem. Solids* 17, 52.

CHAPITRE II - Au Fe



## 1 - Introduction

Les diverses mesures effectuées sur le système Au Fe (voir notamment les articles de synthèse de Daybell and Steyert (1968), Heeger (1969), Daybell (1973) et Rizzuto (1974)) et en particulier les mesures de résistivité (Ford et al. (1970), Loram et al. (1970)) et de susceptibilité (Tholence and Tournier (1971 et 1974)) montrent que le fer en solution dans l'or possède une température de Kondo voisine de 0,5 K, supérieure à celle du Cu Mn et située dans notre domaine de mesure. Pour les concentrations supérieures à environ 500 ppm, les propriétés du système sont celles d'un verre de spin et on retrouve le comportement que nous avons observé pour le Cu Mn. Pour les faibles concentrations on observe un effet à une impureté, avec disparition progressive du moment quand T diminue, perturbé par un magnétisme résiduel associé à des paires d'impuretés qui conservent un moment à  $T \ll T_K$ .

Nos résultats pour l'Au Fe, sur deux ordres de grandeur en T autour de  $T_K$ , nous ont permis une étude systématique de la compétition de l'effet Kondo avec l'effet des interactions dans la gamme de concentration pour laquelle la température du maximum devient du même ordre de grandeur que  $T_K$ .

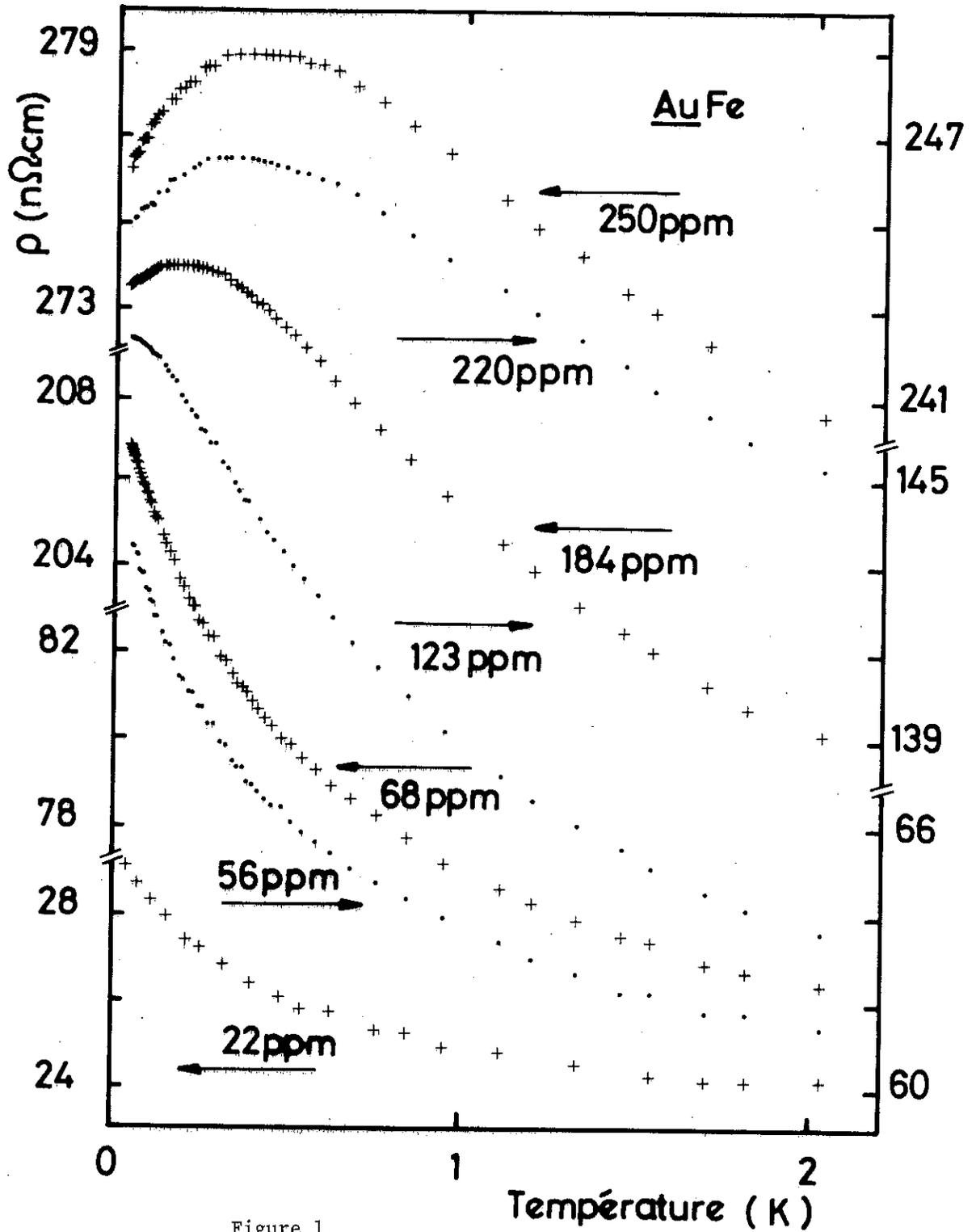


Figure 1

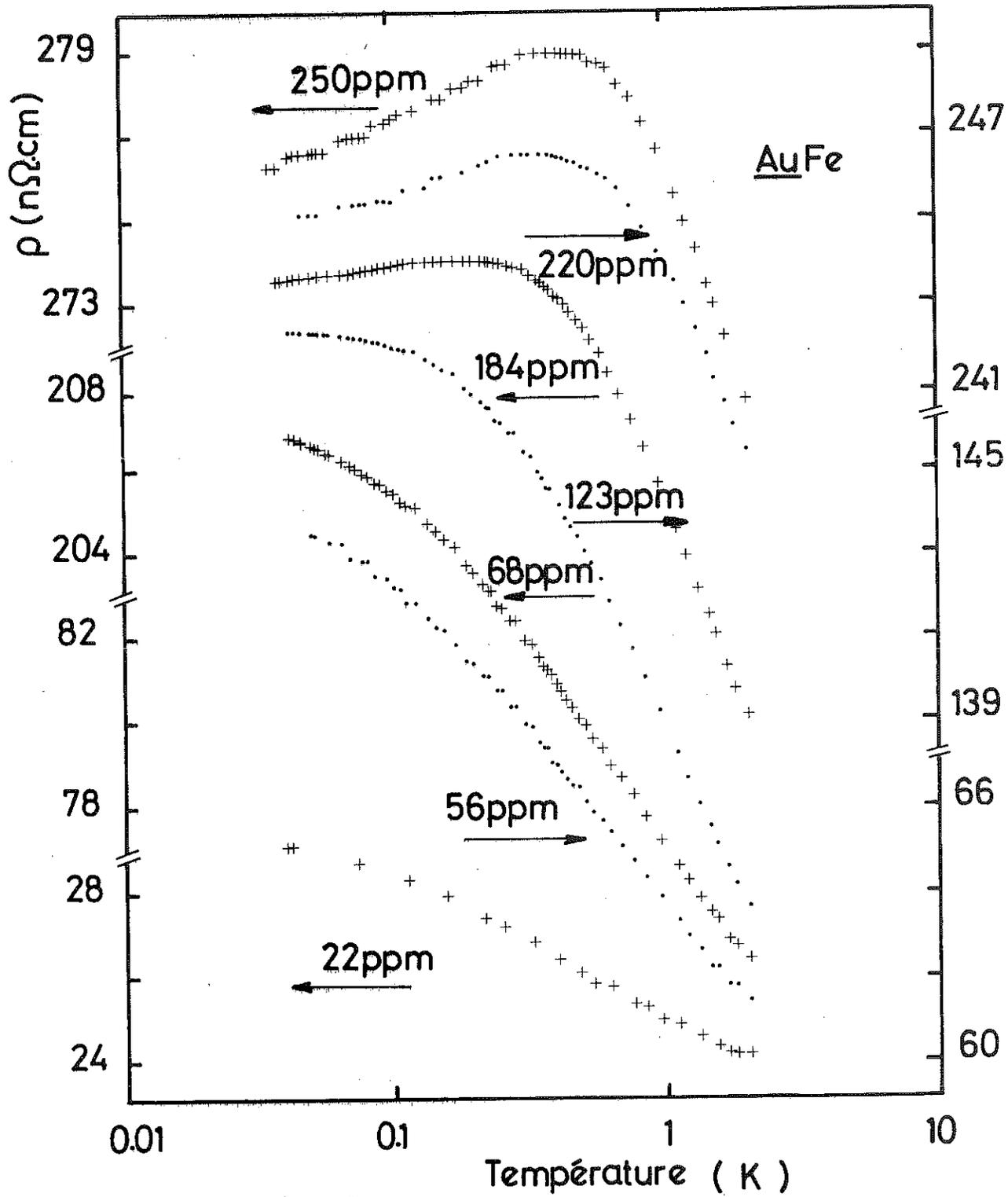


Figure 2

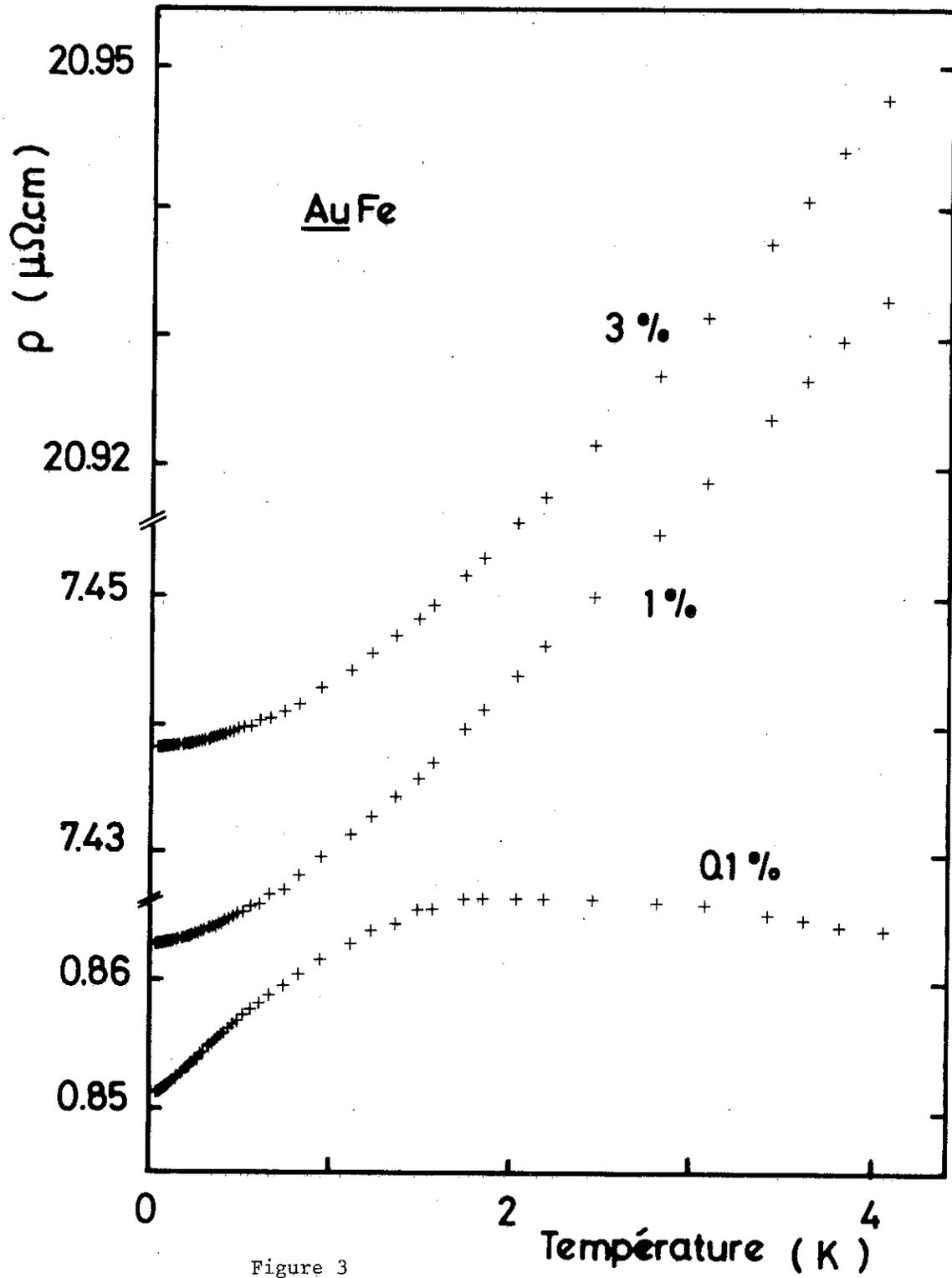


Figure 3

## 2 - Présentation des résultats expérimentaux

Nous avons mesuré 10 échantillons de concentrations comprises entre 22 ppm et 3 % de fer. Le domaine de température s'étend de 40 mK à 2 K pour les faibles concentrations et de 40 mK à 4 K pour les plus fortes concentrations. Nous avons porté les résultats relatifs aux échantillons plus dilués, en fonction respectivement de  $T$  et de  $\log T$ , sur les figures 1 et 2 et ceux relatifs aux échantillons plus concentrés en fonction de  $T$ , sur la figure 3. On observe dans ce cas ( $c > 500$  ppm) un comportement analogue à celui des Cu Mn, caractéristique de l'état verre de spin. C'est-à-dire, au-dessous du maximum dû aux interactions, variation en  $T$  de la résistivité pour  $\frac{T_{\max}}{10} < T < \frac{T_{\max}}{5}$  avec une pente indépendante de  $c$ , et variation en  $T^2$  pour les plus faibles valeurs de  $\frac{T}{c}$ . Cependant, à l'inverse du Cu Mn, pour lequel  $T_{\max}$  est proportionnel à  $c$  dans toute la gamme de mesure, cette variation n'est observée pour l'Au Fe qu'aux plus hautes concentrations (figure 4). Lorsque  $T_{\max}$

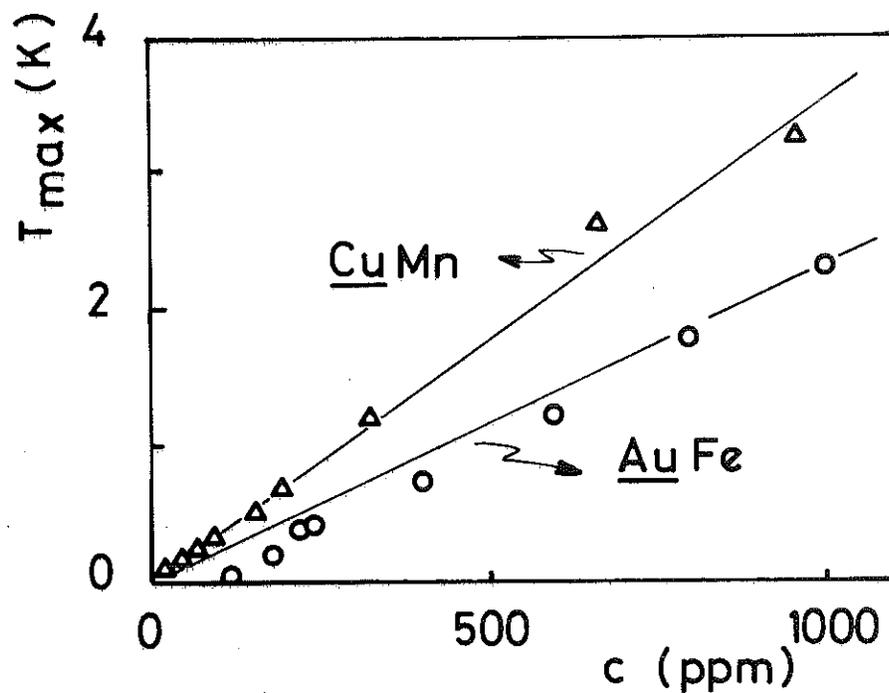


Figure 4

s'approche de  $T_K$  ( $c < 500$  ppm), il tend vers zéro beaucoup plus vite que ne le prévoit cette loi.

### 3 - Le modèle

Comme l'a montré notre étude sur le Cu Mn, il n'est pas correct de décrire la résistivité à une impureté avec une loi de Hamann autour de  $T_K$ . Car, dans cette gamme de température,  $J_{\text{eff}}(T)\rho$  est trop grand pour que l'approximation qui conduit à :

$$J_{\text{eff}}(T)\rho = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}} \quad (3-1)$$

et à l'expression de Hamann ou encore de façon équivalente à :

$$2 \delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \arctg\left(\frac{\ln \frac{T}{T_K}}{\pi\sqrt{S(S+1)}}\right) \quad (3-2)$$

soit applicable. Le fait que l'expression proposée pour  $J_{\text{eff}}$  ne soit plus valable ne remet pas forcément en cause l'utilisation dans l'équation :

$$R(T=D) = R_o \left\{ 1 - \cos 2\delta_v \left[ 1 + 4\pi^2 J^2 \rho^2 S(S+1) \right]^{-1/2} \right\} \quad (3-3)$$

d'un  $J_{\text{eff}}$  dépendant de  $T$  qui serait donné par une expression plus élaborée, ou, ce qui est totalement équivalent par simple changement de variable :

$$\text{tg } 2\delta_m = 2\pi J \rho \sqrt{S(S+1)} \quad (3-4)$$

l'utilisation d'un déphasage dépendant de  $T$  dans l'équation de Friedel :

$$R = R_o \left[ 1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m \right]. \quad (3-5)$$

Le modèle de Matho et Béal-Monod, qui suppose un "bon" spin, et donc  $\delta_m$  proche de sa valeur maximum  $\delta_M$ , n'est pas applicable non plus dans notre gamme de température où le moment a été durement compensé. Cependant, puisque l'interaction (Caroli) entre deux moments s'écrit :

$$E_{\text{int}} = \frac{(2l + 1)^2 E_F}{2\pi S(S+1)} \sin^2 2\delta_M \frac{\cos(2k_{Fr} + \frac{2Z\pi}{5})}{(k_{Fr})^3} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (3-6)$$

il est naturel d'étendre la variation thermique du déphasage à l'interaction et de remplacer dans (3-6)  $\delta_M$  par  $\delta_m(T)$  utilisé pour tenir compte de l'effet à une impureté. A  $T > T_{\text{max}}$  la résistivité s'écrivait :

$$\rho(c, T) = c \left[ R_V + f(T) \left( 1 - \frac{cT_2}{2T} \right) \right] \quad (3-7)$$

avec  $T_2$  proportionnel à l'interaction. Nous remplaçons donc  $T_2$  par  $\frac{T_2 \sin^2 2\delta_m(T)}{\sin^2 2\delta_M}$  pour obtenir :

$$\rho(c, T) = c \left[ R_V + f(T) \left( 1 - \frac{cT_2 \sin^2 2\delta_m(T)}{2T \sin^2 2\delta_M} \right) \right] \quad (3-8)$$

qui décrit la résistivité à toutes températures, dans la limite des paires et qui redonne bien (3-7) à haute température quand  $\delta_m(T) \rightarrow \delta_M$ .

#### 4 - Vérification du modèle

##### 4-1 - Quelques remarques sur le dépouillement des résultats

Au-dessus de  $T_{\text{max}}$ , comme l'indique (3-7) ou (3-8), pour une température donnée, la résistivité se développe en puissance de  $c$  :

$$\rho(c, T) = \alpha(T)c + \beta(T)c^2 \quad (4-1)$$

$\alpha(T)$  est le terme à une impureté, et la connaissance supplémentaire de  $\beta(T)$  permet de déduire le terme d'interaction. Cette analyse n'est possible, comme nous l'avons vu pour le Cu Mn, que si on connaît parfaitement la concentration. Ce n'est pas le cas pour l'Au Fe, car notamment, du fer est introduit lors de l'élaboration de l'échantillon et la concentration réelle peut s'écarter fortement de la concentration nominale. Cependant, la résistivité à la plus haute température ( $T = 2,034$  K) donne une bonne indication de  $c$ . Nous avons utilisé les résultats de Ford et al. (1970), qui sont les meilleurs de la littérature dans le domaine de concentration qui nous intéresse, pour calculer le terme en  $c$ , soit :

$$\frac{\rho(2,034 \text{ K})}{c} = 1,15 \pm 0,15 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/ppm} . \quad (4-2)$$

La correction en  $c^2$  est très faible et inférieure à l'incertitude sur le terme en  $c$ . Il est cependant nécessaire d'en tenir compte, car elle introduit des déviations systématiques. En effet, si on la néglige, comme le montre la figure 5 où nous avons tracé  $\frac{\rho(c,T)}{c} = \frac{\rho(c,T)}{\rho(2,034)}$  en fonction de  $\log T$ , les courbes se croisent pour  $T = 2,034 \text{ K}$  alors qu'elles ne doivent se rejoindre qu'à l'infini. Pour calculer cette indispensable correction, nous avons utilisé la dépendance thermique de la résistivité aux plus hautes températures qui nous fournit l'information dont nous avons besoin. Nous avons donc choisi le coefficient  $\beta$ , tel que les courbes  $\rho(T)$  s'extrapolent vers une même limite lorsque  $T \rightarrow \infty$  (ou  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ ) en supposant que l'interaction disparaît, dans ce domaine de température, en  $\frac{cT_2}{2T}$  avec  $T_2 = \text{cst}$  (comme pour le Cu Mn). Les valeurs de  $c''$  ainsi calculées se trouvent dans le tableau I. Bien que l'incertitude sur la valeur absolue de  $c''$  soit importante (équation 4-2) le rapport de deux concentrations est connu avec une bonne précision. Comme nous le montrerons par la suite, une étude plus raffinée nous permet de corriger la valeur absolue de  $c''$  d'un facteur identique pour chaque échantillon. Nous obtenons pour valeur définitive de la concentration :

$$c = \frac{c''}{0,96} \quad (4-3)$$

aussi porté dans le tableau I.

TABLEAU I

$c_{\text{nominale}}$ ppm	$\rho(2,034 \text{ K})$ n $\Omega \cdot \text{cm}$	$c'$ ppm	$c''$ ppm	$c = \frac{c''}{0,96}$ ppm
0	24,115	20,370	20,962	22
25	61,375	53,370	53,522	56
50	74,36	64,661	64,949	68
100	134,57	117,02	118,30	123
200	200,13	174,03	176,23	184
275	239,5	208,26	211,68	220
300	270,72	235,41	239,56	250

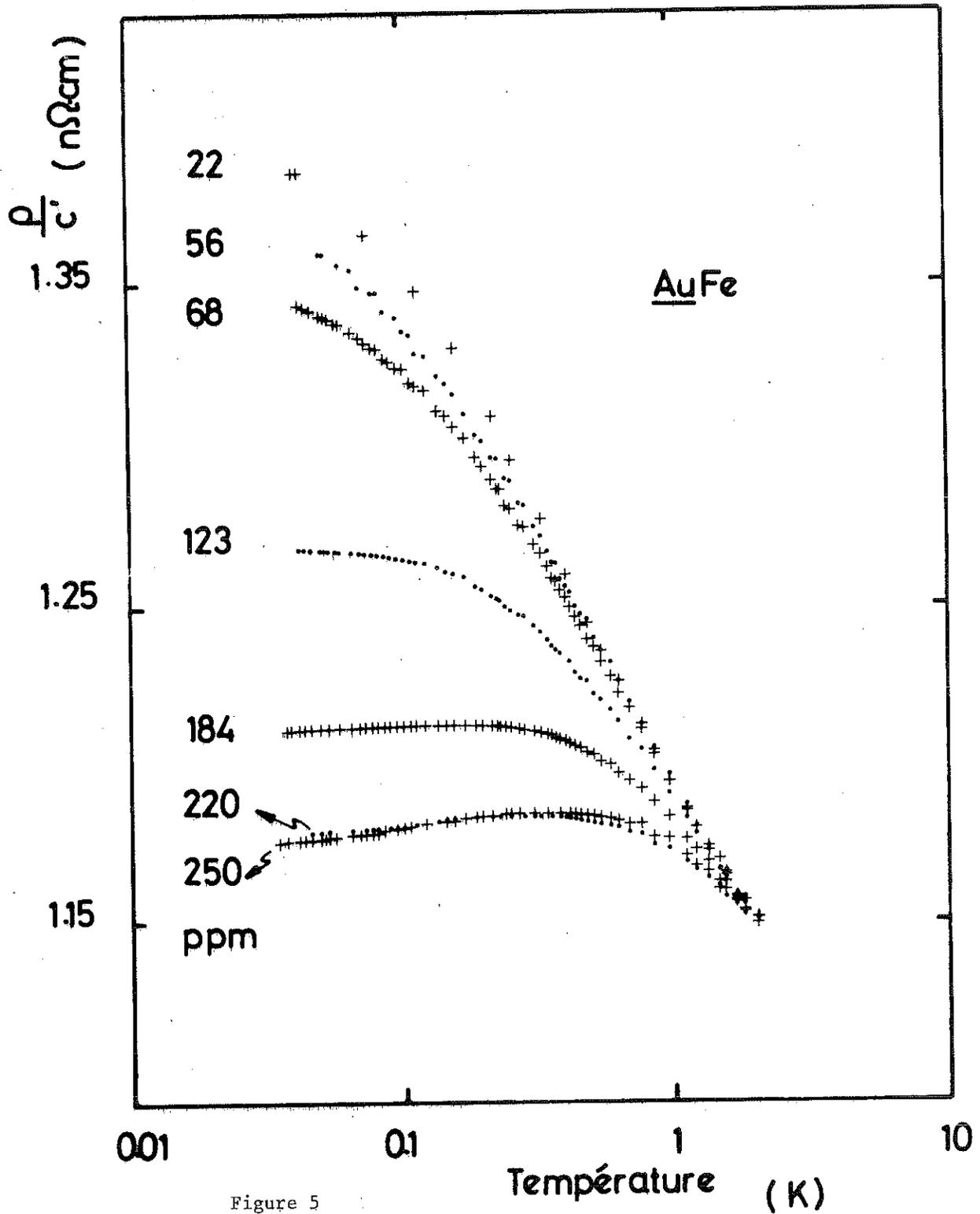


Figure 5

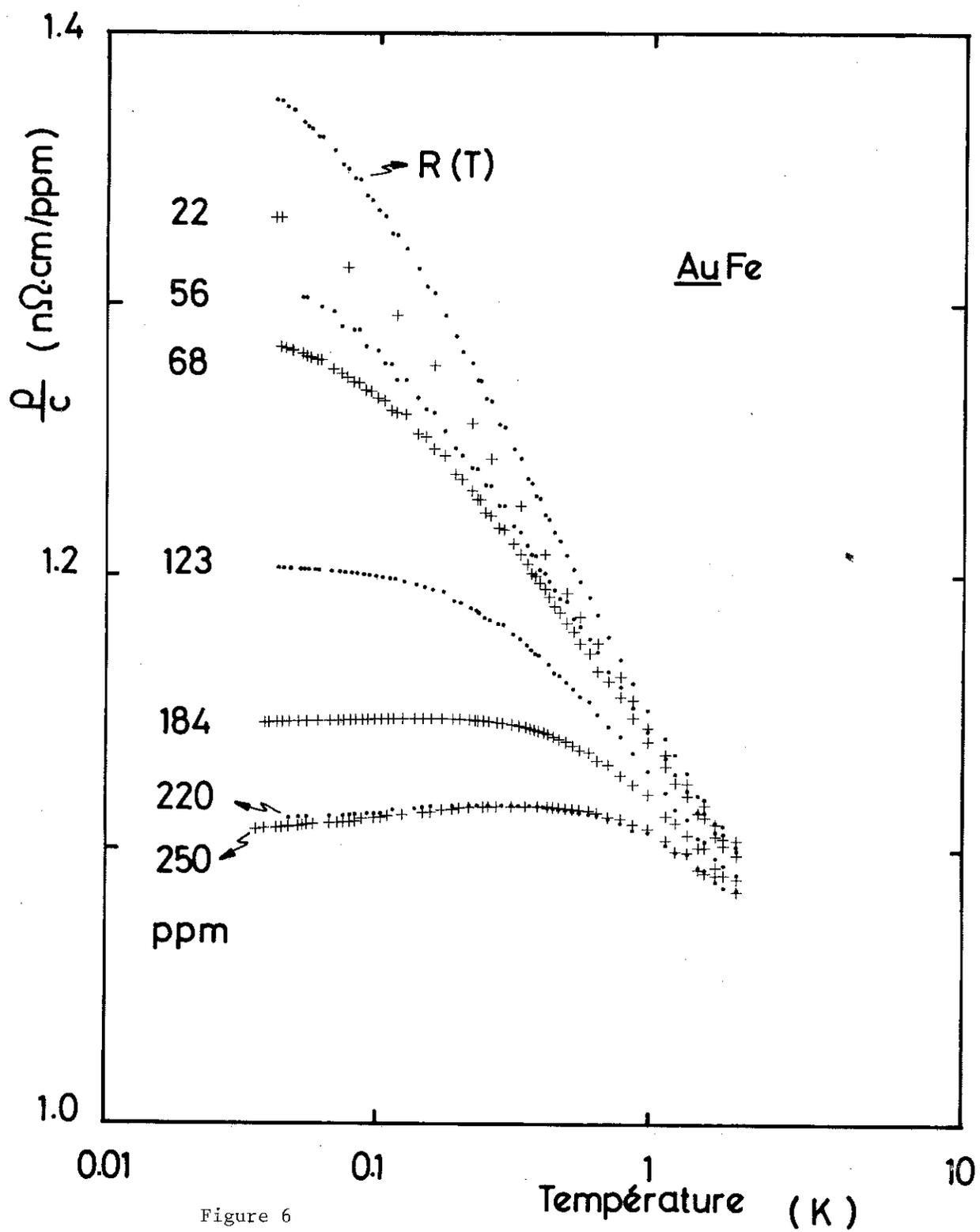


Figure 6

Nous avons tracé  $\frac{\rho(T)}{c}$  pour tous les échantillons, sur la figure 6 en fonction de  $\log T$ , ainsi que  $R(T)$  limite de  $\rho(c,T)/c$  quand  $c \rightarrow 0$  (équation 4-1). Cette extrapolation est faite par une technique numérique de moindres carrés pour accroître la précision. Nous avons porté sur la figure 7,  $c$  corrigé de la sorte, en fonction de la concentration nominale. On observe que l'on rajoute une vingtaine de ppm de fer au cours de l'élaboration et de la mise en forme, et que l'on en perd une fraction de l'ordre de 20 % lors du traitement thermique. Ces résultats sont confirmés par des mesures magnétiques complémentaires sur certains échantillons (Tholence 1973). Soulignons que ces échantillons déjà anciens n'ont pas été élaborés avec autant de précautions que ceux de Cu Mn qui étaient métallurgiquement beaucoup plus propres.

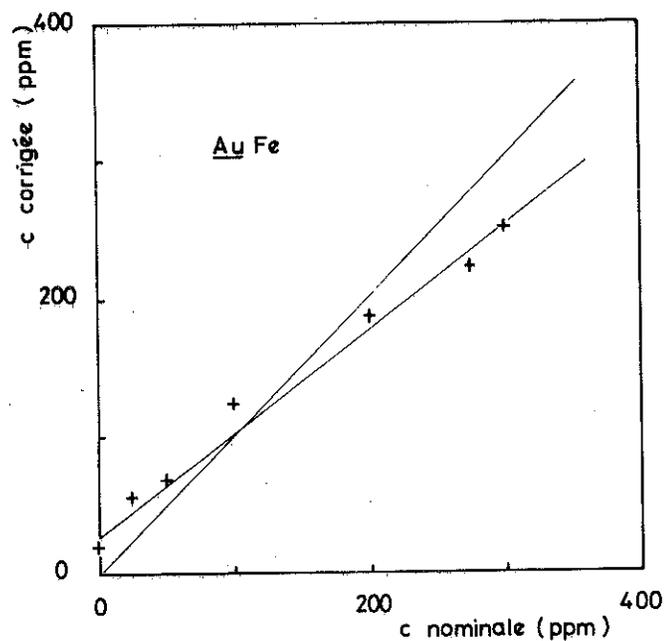


Figure 7

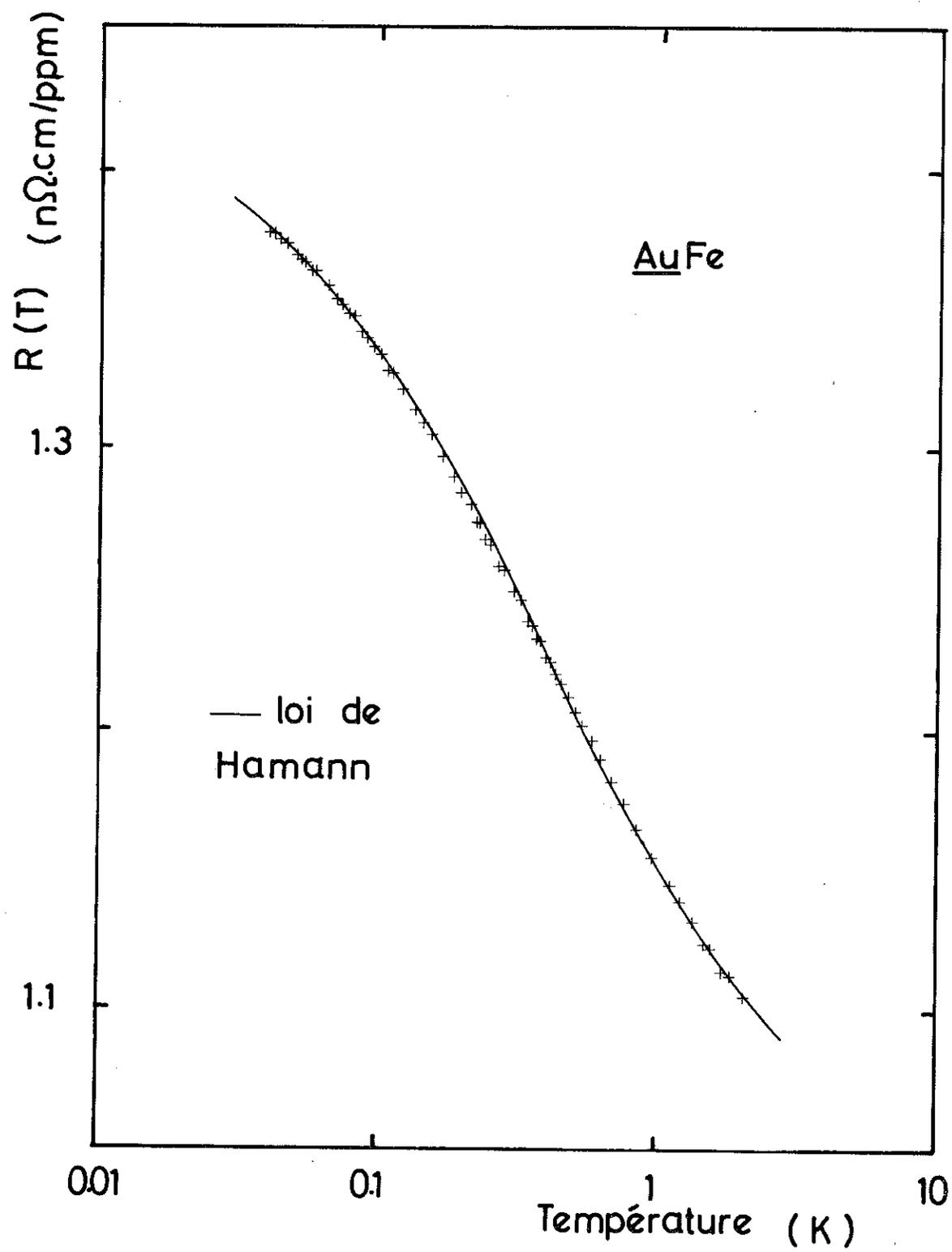


Figure 8

4-2 - Le terme à une impureté

Nous avons porté sur la figure 8 la résistivité à une impureté  $R(T) = \frac{\rho(T)}{c}$  en fonction de  $\log T$ . L'incertitude relative est de  $2 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons, en minimisant l'erreur par rapport aux coefficients  $R_0$ ,  $Z$ ,  $S$  et  $T_K$  ajusté une loi de Hamann à nos résultats. La courbe lissée est tracée sur la figure 8. L'accord avec les points expérimentaux est excellent. Nous donnons le détail des coefficients dans le tableau II ; à titre de comparaison, nous indiquons aussi les résultats de Loram et al. (1970) pour la gamme  $0,5 \text{ K} < T < 3,5 \text{ K}$ . On remarque de nouveau que, si on obtient pour les paramètres  $R_0$ ,  $Z$  et  $T_K$  des valeurs acceptables, il n'en est pas de même pour  $S$  qui tend vers 0,5 quand le domaine d'ajustement s'approche de  $T_K$ . Nous avons déjà expliqué l'origine de ce résultat ; nous utilisons une approximation qui n'est pas justifiée autour de  $T_K$ . L'accord numérique est pourtant excellent, car la forme peu tourmentée de  $R(T)$  est facilement prise en compte par une loi à 4 coefficients. Le fait que cette loi ait été utilisée en dehors de son domaine de validité se traduit par la valeur erronée de certains coefficients. La comparaison des coefficients à leurs valeurs théoriques montre que c'est sur  $S$  (et peut-être  $T_K$ ) que se porte l'essentiel de l'erreur, en effet on trouve pour  $S$  une valeur de l'ordre de 0,5 très inférieure à la valeur  $3/2$  attendue.

Loi de Hamann	
TABLEAU II	<u>Au Fe</u>
	Loram et al. (1970) $0,5 \text{ K} < T < 3,5 \text{ K}$
$R(T) = A + \frac{C}{2} \left[ 1 - \frac{2n \frac{T}{T_K}}{\sqrt{4n^2 \frac{T}{T_K} + \pi^2 S(S+1)}} \right]$	$R_0 = 1,18 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/ppm}$ $Z = 2,88$ $S = 0,77 \pm 0,25$ $T_K = 0,24 \pm 0,17 \text{ K}$
équivalente à : $R(T) = R_0 \left[ 1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m(T) \right]$ avec $2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \arctg \left( \frac{2n \frac{T}{T_K}}{\pi \sqrt{S(S+1)}} \right)$ si $R_0 = A + \frac{C}{2}$ et $\cos 2\delta_v = \cos \frac{Z\pi}{5} = \frac{-C}{2A + C}$	Nos résultats $40 \text{ mK} < T < 2 \text{ K}$ $R_0 = 1,28 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/ppm}$ $Z = 2,81$ $S = 0,497$ $T_K = 0,392 \text{ K}$
	Modèle d'électrons libres et règle de Hund :
	$R_0 = 1,075 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/ppm}$ $Z = 3$ $S = 3/2$

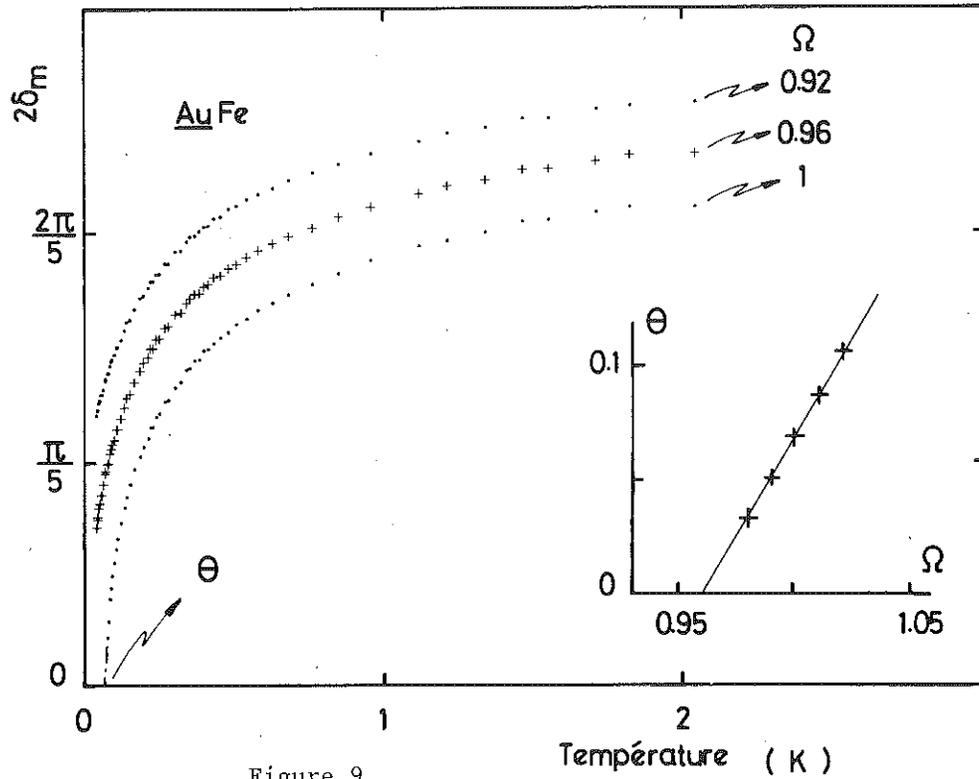


Figure 9

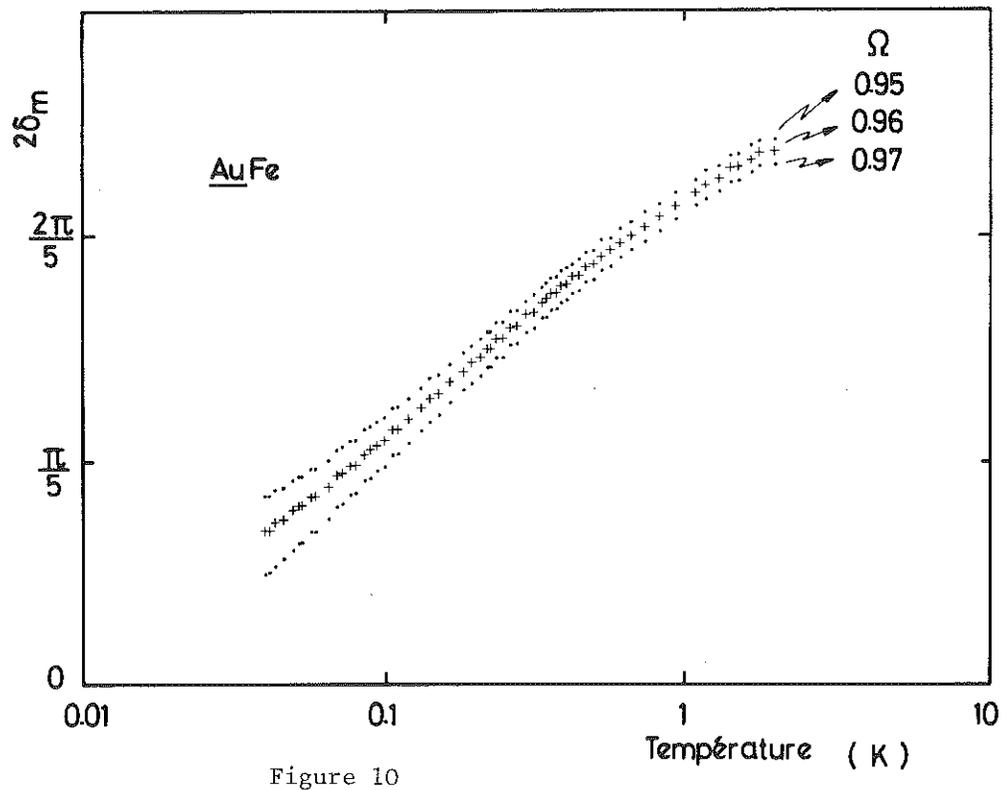


Figure 10

Nous avons donc utilisé la même analyse que pour le Cu Mn.  
De l'équation (3-5) on tire :

$$2\delta_m(T) = \arccos \left( \frac{1 - \frac{\Omega R(T)}{R_0}}{\cos \frac{Z\pi}{5}} \right) \quad (4-4)$$

avec  $R_0 = 1,075 \text{ n}\Omega.\text{cm}$  et  $Z = 3$  donnés par la théorie. Le coefficient  $\Omega$  de l'ordre de 1 tient compte de l'incertitude sur la valeur absolue de  $R(T)$  et  $R_0$ . En effet, à l'inverse du Cu Mn le déphasage devient très petit ( $T < T_K$ ) et de petites erreurs sur ces grandeurs peuvent rendre l'argument de l'arccos  $> 1$  ce qui est totalement proscrit. Notons cependant, comme le montre la figure 9, où nous avons porté  $2\delta_m(T)$  pour  $\Omega = 0,92$  ;  $0,96$  et  $1$ , que de petites variations de  $\Omega$  se traduisent au premier ordre par une simple translation de la courbe. De plus, lorsque  $T \rightarrow 0$ , le moment disparaît et on doit avoir :

$$2\delta_m(T=0) = 0 . \quad (4-5)$$

Il est aisé de sélectionner le  $\Omega$  qui correspond à la courbe de la famille qui s'extrapole vers l'origine. En effet, pour  $\Omega > 0,97$ , les courbes coupent l'axe des x en  $\theta$ . Il suffit d'extrapoler la courbe  $\theta$  en fonction de  $\Omega$  pour  $\theta = 0$ , comme l'indique l'encart de la figure 9. On obtient :

$$\Omega = 0,96 \pm 0,01 . \quad (4-6)$$

Nous avons tracé, sur la figure 10, les déphasages pour  $\Omega = 0,95$  ;  $0,96$  et  $0,97$  en fonction de  $\log T$ . Remarquons que le résultat (4-6) correspond à une incertitude de 4 % sur le rapport  $R(T)/R_0$  parfaitement compatible avec l'expérience. Nous avons supposé que l'erreur se reportait entièrement sur la concentration pour calculer  $c$  à partir de  $c''$  (Tableau I).

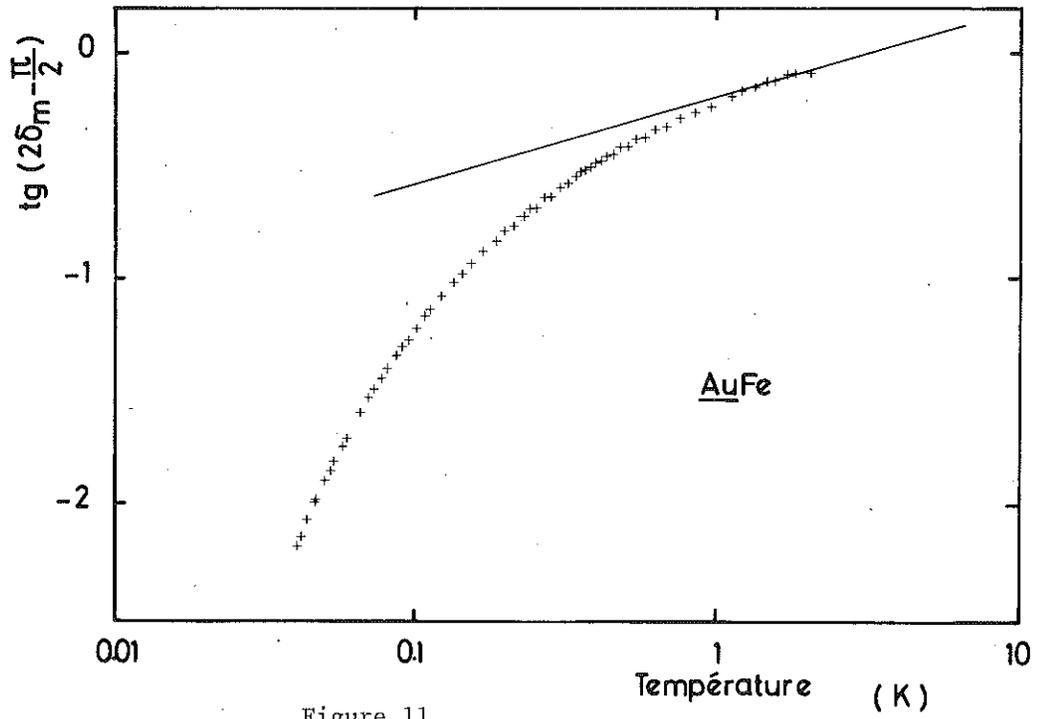


Figure 11

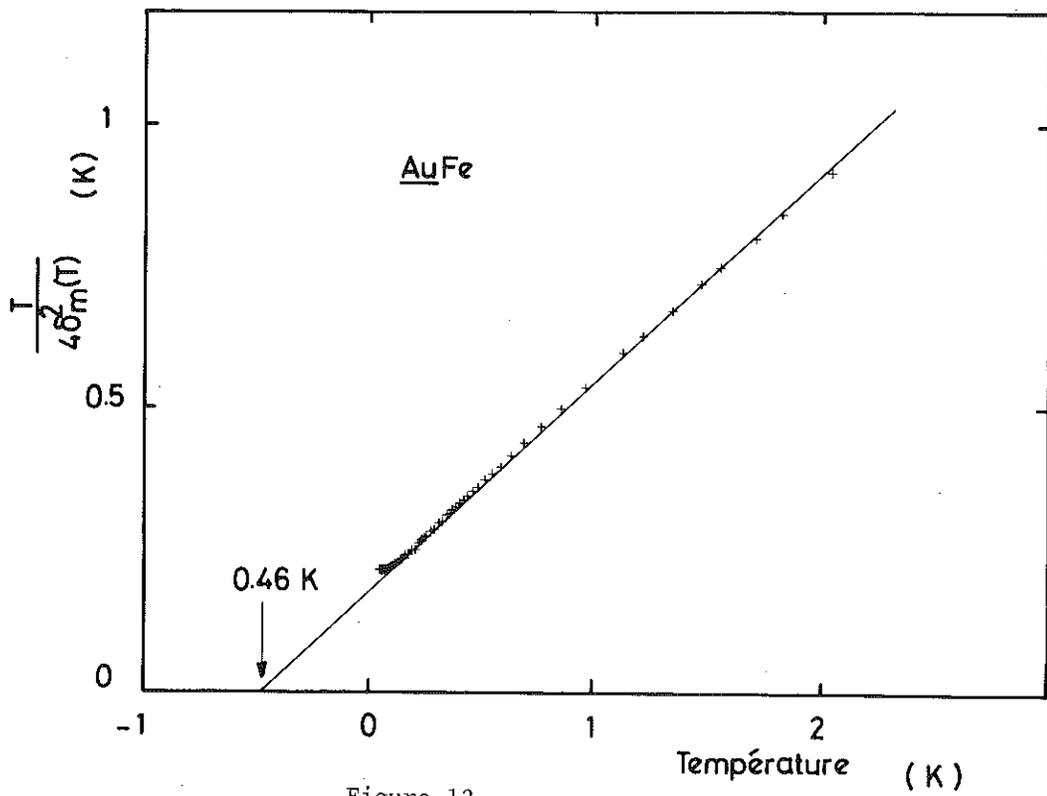


Figure 12

Si l'équation (3-2) était vérifiée, dans notre gamme de mesure,  $\text{tg}(2\delta_m(T) - \pi/2)$  varierait linéairement avec  $\log T$ . Comme l'indique la figure 11, il n'en est rien. Cependant, la courbe admet pour asymptote à hautes températures la droite, tracée sur la figure, d'équation :

$$\text{tg}(2\delta_m(T) - \pi/2) = \frac{g_n T/T_K}{\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (4-7)$$

avec  $S = \frac{3}{2}$  et  $T_K = 3$  K. Cette droite correspond à la loi de Hamann. Il semble donc bien, qu'on retrouve cette expression à  $T \gg T_K$  comme pour le Cu Mn. Si la pente donne la valeur attendue du spin,  $T_K$  qui est défini par :

$$2\delta_m(T_K) = \frac{\pi}{2}, \quad (4-8)$$

est plus grand que la valeur généralement admise. Cependant, l'écart apparent provient de la définition de  $T_K$  et non d'un désaccord entre les résultats expérimentaux. En effet, si on introduit :

$$\chi = \frac{N_a}{M_b} \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} S_{\text{eff}}^2(T) \quad (4-9)$$

$$\text{avec} \quad S_{\text{eff}}(T) = \frac{5}{2\pi} \times 2\delta_m(T). \quad (4-10)$$

$\chi$  est proportionnel à  $\frac{4\delta_m^2(T)}{T}$ . La figure 12 où nous avons porté  $\frac{4\delta_m^2(T)}{T}$  en fonction de  $T$  montre que la susceptibilité calculée de cette manière est très bien décrite par une loi de Curie-Weiss donnée par :

$$\frac{\chi}{c} = \frac{4,3 \times 10^{-9}}{T + 0,46} \quad (4-11)$$

(avec  $\frac{\chi}{c}$  en uem/g ppm), alors que les valeurs expérimentales de Tholence (1973) donnent :

$$\frac{\chi}{c} = \frac{5 \times 10^{-9}}{T + 0,46}. \quad (4-12)$$

On retrouve donc très exactement la valeur  $T_K = 0,46$  K des mesures magnétiques et un bon ordre de grandeur pour la constante de Curie.

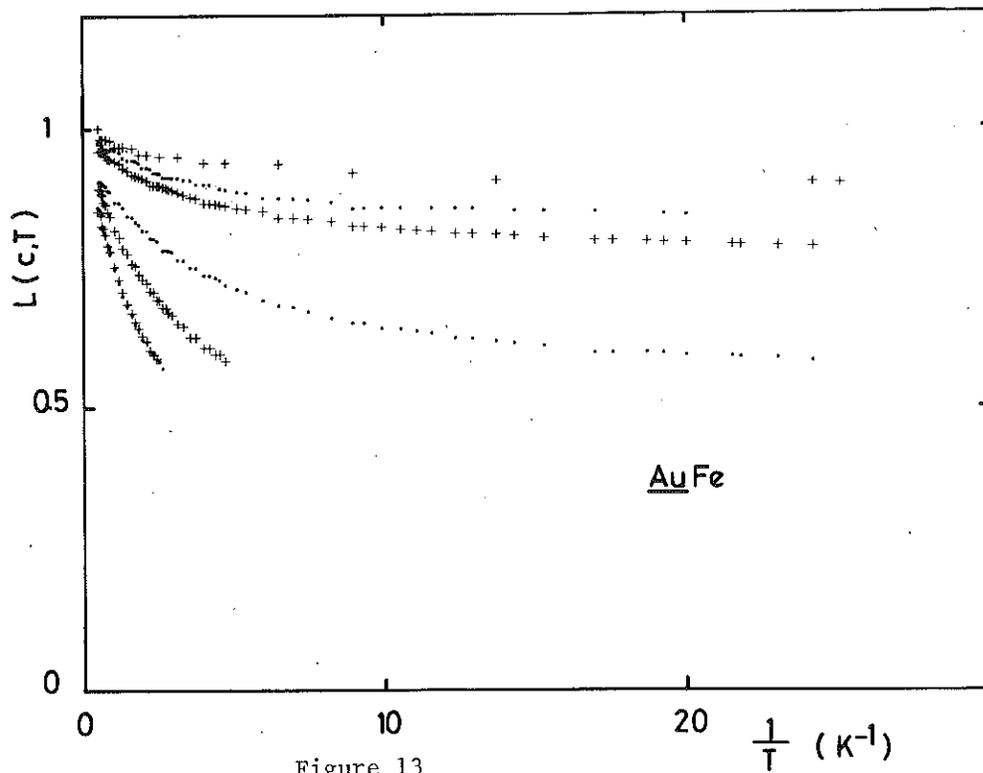


Figure 13

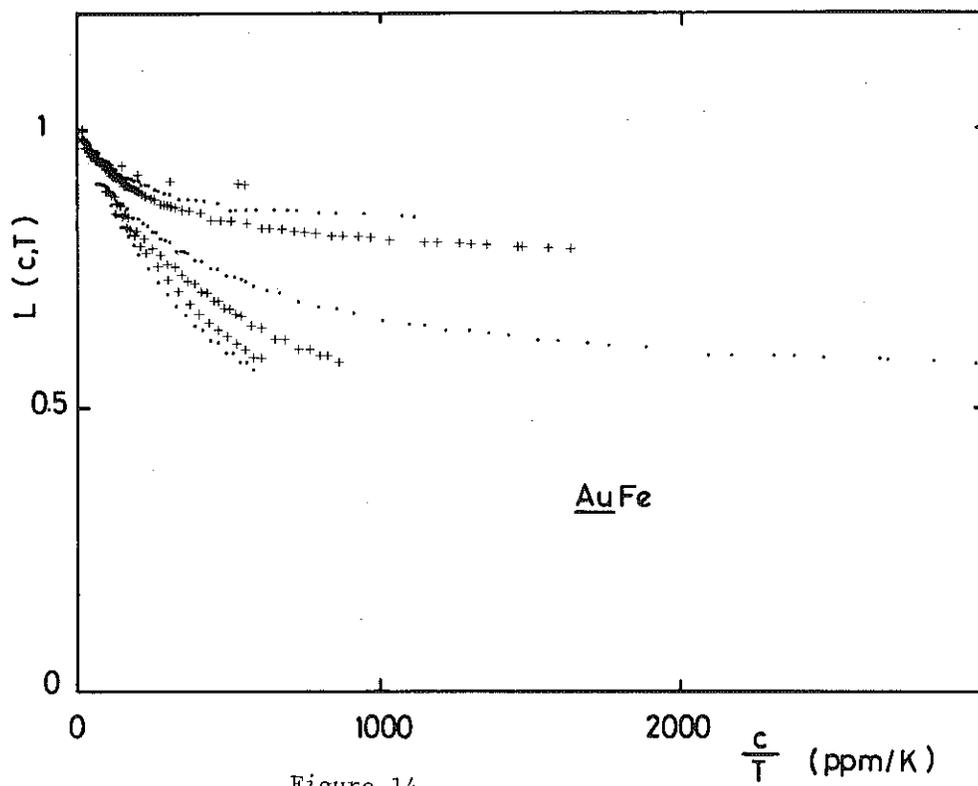


Figure 14

4-3 - Les effets d'interaction

Nous avons porté sur la figure 6,  $\rho/c$  en fonction de  $\log T$  pour l'ensemble des échantillons ainsi que le terme à une impureté. L'effet des interactions est clairement mis en évidence. La résistivité s'écrit :

$$\rho(c,T) = c \left[ R_V + f(T) L(c,T) \right] . \quad (4-13)$$

On déduit de chaque point de mesure :

$$L(c,T) = \frac{\rho/c - R_V}{f(T)} \quad (4-14)$$

avec  $f(T) = R(T) - R_V . \quad (4-15)$

Nous avons, comme dans le cas du Cu Mn, pris pour  $R_V$  la valeur de la résistivité à une impureté à haute température. Soit :

$$R_V = R_0 (1 - \cos^2 \frac{Z\pi}{5}) = 0,972 \text{ n}\Omega.\text{cm/ppm} . \quad (4-16)$$

Nous avons porté la fonction d'interaction, pour  $T > T_{\max}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  sur la figure 13. Comme le prévoit l'expression (3-8), les courbes pour les différents échantillons sont, dans ce diagramme, homothétiques par rapport à la droite horizontale  $L = 1$ , le rapport d'homothétie étant proportionnel à la concentration. Dans cette gamme de température,  $T > T_{\max}$ , c.a.d. dans la région où l'approximation des paires est valable, si l'interaction était indépendante de  $T$ , les courbes seraient des droites, ce qui n'est visiblement pas le cas. Et, comme pour le Cu Mn (figure 10 du chapitre I),  $L$  serait une fonction unique de  $\frac{c}{T}$ , alors que, comme le montre la figure 14, les résultats ne se superposent pas quand on porte  $L$  en fonction de  $\frac{c}{T}$ . Si on introduit, comme dans l'équation (3-8), la variation thermique de l'interaction sous la forme :

$$L = 1 - \frac{cT_2 \sin^2 2\delta_m(T)}{2T \sin^2 2\delta_M} . \quad (4-17)$$

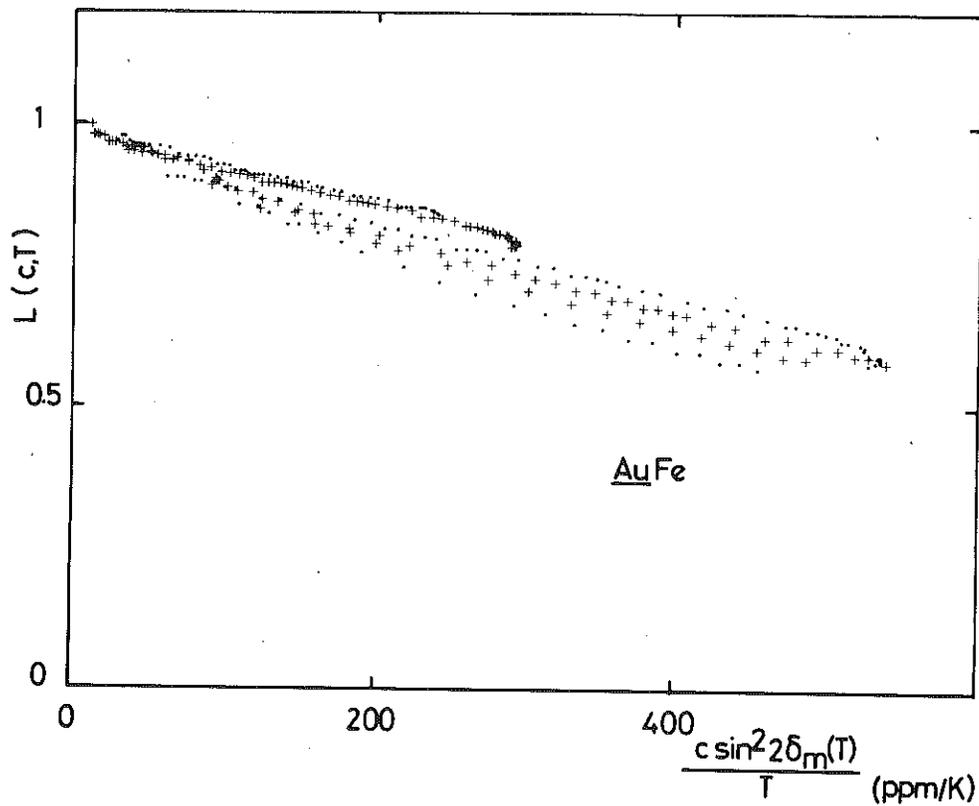


Figure 15

On retrouve linéarité et superposition des courbes en traçant  $L$  en fonction de  $\frac{c \sin^2 2\delta_m(T)}{T}$  (figure 15). Nous avons encore illustré la variation thermique de l'interaction sur les figures 16 et 17, où nous avons tracé, en fonction de  $T$  et  $\log T$ ,  $\frac{2T}{c}(1-L)$  qui vaut d'après l'équation (3-8),  $\frac{T_2 \sin^2 2\delta_m(T)}{\sin^2 2\delta_M}$ . Finalement, nous avons porté  $\frac{2T}{c}(1-L)$  en fonction de  $\sin^2 2\delta_M$  ce déphasage sur la figure 18, ainsi que la courbe d'équation :

$$\frac{2T}{c}(1-L) = 1800 \sin^2 2\delta_m . \quad (4-18)$$

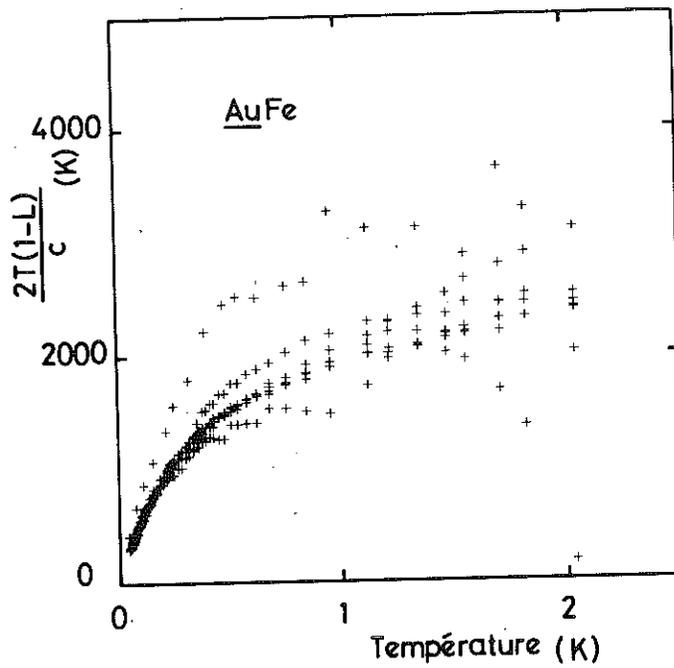


Figure 16

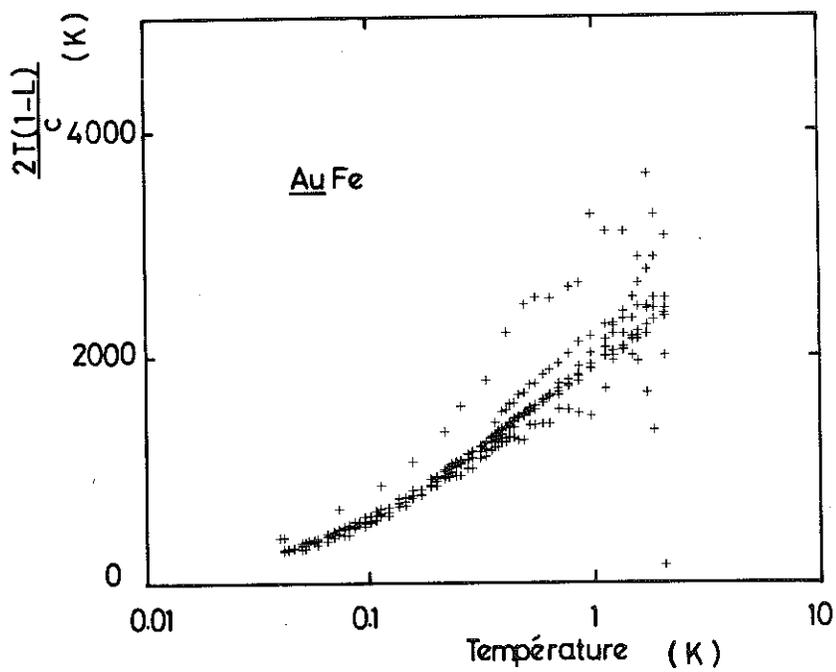


Figure 17

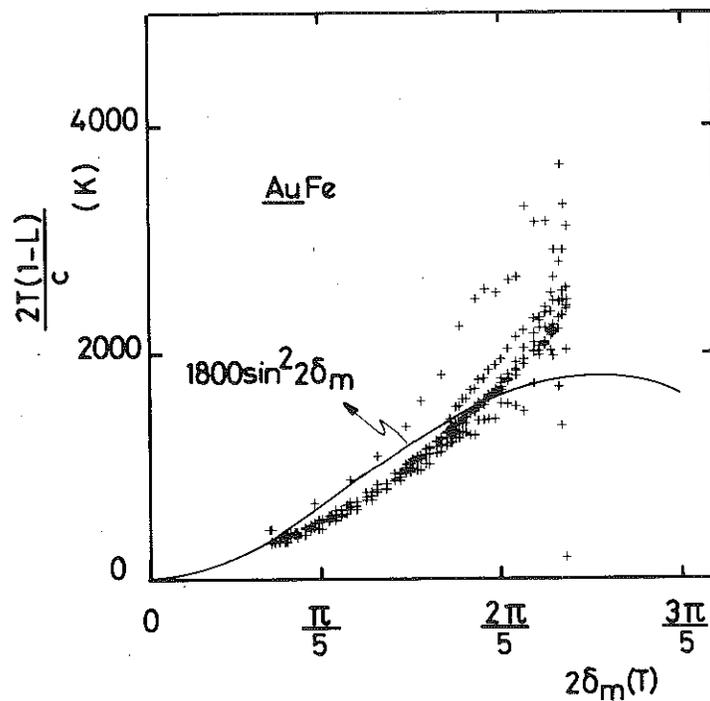


Figure 18

On trouve donc bien la variation thermique prédite par (4-17). Et, il est tout-à-fait nécessaire d'en tenir compte pour décrire les résultats. On observe en effet une variation de l'interaction d'un facteur 10 dans notre gamme de mesure. Par contre, l'interaction ramenée à  $T_F$  :

$$T_2 = 1630 \text{ K} \quad (4-19)$$

est 4 fois plus petite que la valeur donnée par :

$$T_2 = \frac{1.15\sqrt{2} \times 25 \times T_F}{9\pi^2\sqrt{S} \left(S + \frac{3}{2}\right)} \sin^2 2\delta_M. \quad (4-20)$$

Cet écart pourrait remettre en cause notre modèle, surtout si on se

rappelle le très bon accord obtenu pour le Cu Mn. Toutefois, cet excellent accord était peut-être fortuit. On trouve rarement le terme d'interaction avec une si bonne précision. Par exemple, nous avons observé ici que celui-ci est du même ordre de grandeur pour l'Au Fe et le Cu Mn, alors que la théorie prévoit un facteur 4. Un facteur semblable devrait se retrouver pour le coefficient  $\alpha$  du terme linéaire en T de la chaleur spécifique, qui est proportionnel à l'inverse de l'interaction. On trouve en fait expérimentalement (Souletie 1968) :

$$\alpha_{\text{Au Fe}} = 3,0 \text{ mJ/mole K} \quad (4-21)$$

$$\text{et } \alpha_{\text{Cu Mn}} = 3,7 \text{ mJ/mole K} \quad (4-22)$$

c.à.d. là encore, des valeurs très comparables.

### 5 - Les conséquences du modèle

Nous reprenons le modèle du paragraphe I - (3-3) pour dégager quelques conséquences de la variation thermique de l'interaction. Nous avons défini une sphère de volume :

$$\frac{4\pi r_0^3}{3} = \frac{2W_1 \mathcal{N}_0}{kT} \quad (5-1)$$

Une impureté isolée dans ce volume n'interagit pas avec les autres moments. Si  $W_1$  reste constant, la sphère croît indéfiniment quand  $T \rightarrow 0$ . Tous les moments ressentent donc l'interaction à  $T = 0$ . En fait :

$$W_1 \sim \frac{2T}{c} (1 - L) \quad (5-2)$$

diminue quand  $T \rightarrow 0$ . La susceptibilité :

$$\chi \sim \frac{\delta^2 m}{T} \sim \frac{W_1}{T} \quad (5-3)$$

est finie à  $T = 0$ . De même, on observe sur la figure 16 qu'à basse température  $\frac{W_1}{T}$  tend vers une limite finie. Le volume de la sphère

tend donc également vers une limite  $\mathcal{V}_\ell$ , qui est pratiquement atteinte dès  $T = 0,2$  K (figure 16). Si la concentration est suffisamment faible, la plupart des impuretés sont isolées dans un volume  $\mathcal{V}_\ell$ , ont quelle que soit  $T$  un comportement à une impureté et perdent leurs moments quand  $T \rightarrow 0$ . Par ailleurs, il se forme toujours, au fur et à mesure que  $\frac{4\pi r_o^3}{3}$  augmente jusqu'à  $\mathcal{V}_\ell$  (à  $T > 0,2$  K) un certain nombre de paires et groupements d'impuretés qui conservent leurs moments magnétiques jusqu'à  $T = 0$ .

La variation thermique de l'interaction nous permet donc de justifier naturellement les hypothèses utilisées pour expliquer les résultats expérimentaux dans les deux limites de grand et petit  $T_K$ ; pour les systèmes de faibles  $T_K$ , les paires se forment progressivement quand  $T$  diminue depuis l'état paramagnétique et on observe alors les déviations en  $\frac{c}{T}$  caractérisant la naissance de l'état verre de spin (Caréaga 1967, Souletie 1968). Dans le cas des grands  $T_K$ , un magnétisme résiduel de paires qui se sont formées à  $T > T_K$ , coexiste avec les impuretés non-magnétiques (Tholence and Tournier 1971). Nous pouvons aussi calculer la concentration  $c^*$  d'impuretés magnétiques à  $T = 0$  où  $\mathcal{V}_o$  est le volume atomique :

$$c^* = c \left[ 1 - (1-c) \frac{\mathcal{V}_\ell}{\mathcal{V}_o} \right] \approx \frac{\mathcal{V}_\ell}{\mathcal{V}_o} c^2 \quad (5-4)$$

qui conduit avec les résultats de la figure 16 dans la limite des paires à :

$$c^* \approx 3000 \text{ à } 5000 c^2 \quad (5-5)$$

selon la relation entre  $T_2$  et  $W_1$  utilisée (relations I-3-25 ou I-3-35). Ce résultat, bien que peu précis, semble justifier l'existence de paires couplées antiferromagnétiquement. En effet, le calcul précédent donne le nombre total d'impuretés magnétiques quel que soit le signe du couplage, alors que les mesures magnétiques qui ne sont sensibles qu'aux paires ferromagnétiques conduisent pour la concentration d'impuretés couplées en paires ferro à (Frossati et al. 1976) :

$$c_{\text{ferro}}^* = 2160 c^2 \quad (5-6)$$

soit deux fois moins que  $c^*$  total. Les mesures magnétiques montrent

aussi que la température  $T_M$  d'ordre magnétique varie en  $c^2$  aux faibles concentrations.  $T_M$  a été observé jusqu'à 5,2 mK sur un Au Fe de 36 ppm. Par contre le maximum de résistivité qui, à plus hautes concentrations, caractérise également l'apparition de l'état verre de spin, n'existe plus pour les faibles  $c$ . Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que le maximum résulte de la variation en sens opposé de l'effet à une impureté et de l'interaction. Et, pour les faibles concentrations, pour  $T < 0,2$  K, l'effet de l'interaction se manifeste simplement par la multiplication du terme à une impureté par la constante  $(1 - \frac{\alpha c \chi_0}{\nu_0})$ . Le maximum ne peut donc se produire. Remarquons que, dans ce cas, l'approximation de paires pour la fonction  $L$  est valable jusqu'à  $T = 0$ .

#### 6 - Conclusion

Nous avons montré que, pour la résistivité à une impureté, il existe des déviations à la loi de Hamann pour  $T$  voisin de  $T_K$ . Cette expression reste cependant vérifiée à hautes températures. Si on suppose que  $J_{\text{eff}}(T)\rho$  se déduit de  $2\delta_m(T)$  par le changement de variable (3-4) :

$$J_{\text{eff}}(T)\rho = \frac{\text{tg } 2\delta_m(T)}{\pi\sqrt{S(S+1)^2}} \quad (6-1)$$

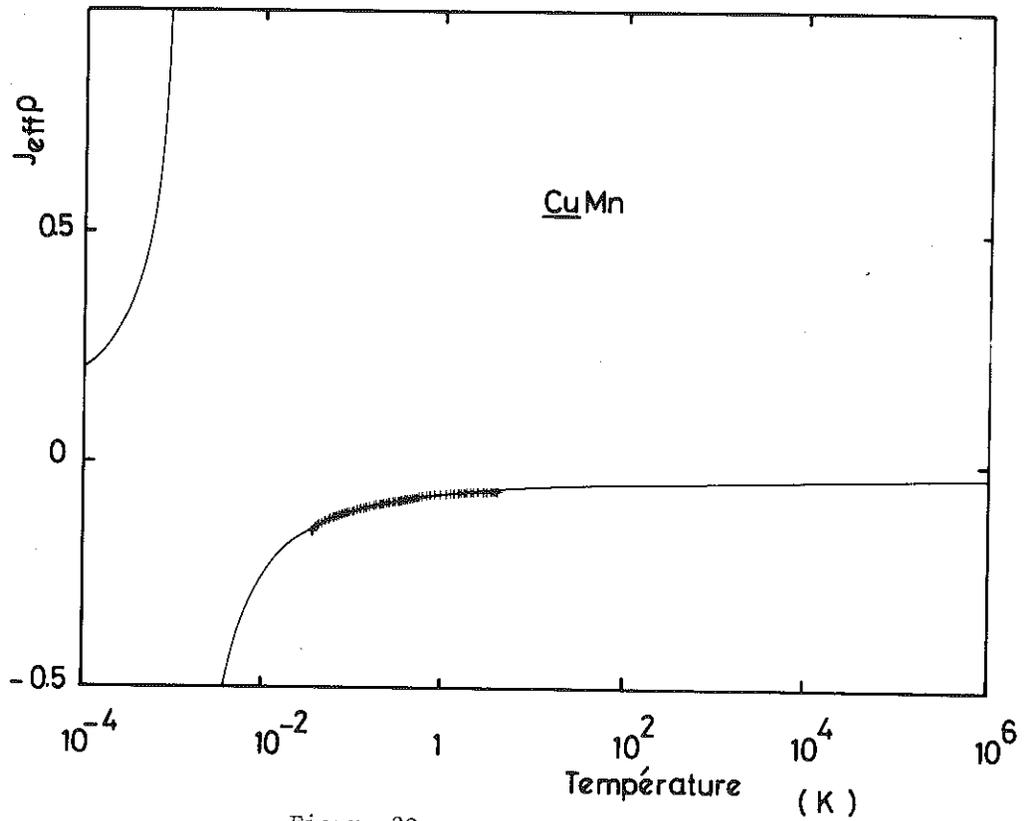
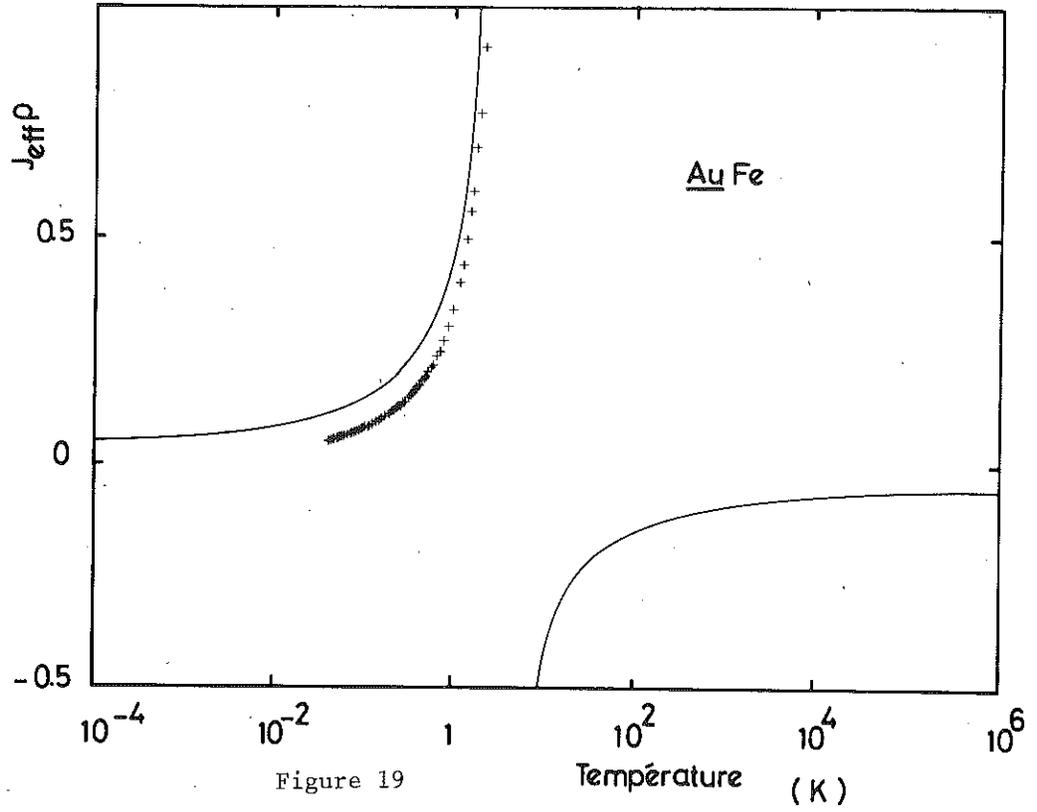
avec  $S = 3/2$ , on obtient le résultat de la figure 19. On a aussi tracé :

$$J_{\text{eff}}(T)\rho = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}} \quad (6-2)$$

avec  $T_K = 3$  K, qui correspond à l'asymptote de la figure 11 et aussi à  $S = 1,92$  si  $T_K$  est donné par :

$$\ln \frac{T_K}{T_F} = \frac{\pi\sqrt{S(S+1)^2}}{\text{tg } \frac{2S\pi}{5}} \quad (6-3)$$

Le désaccord est manifeste et provient du fait que (6-2) est une expression asymptotique valable à haute température lorsque  $J\rho$  est faible qui ne peut s'appliquer autour de  $T_K$ . A titre de comparaison,



nous avons porté, sur la figure 20, le même diagramme pour le Cu Mn avec  $T_K = 1,42$  mK qui correspond à  $S = 2,19$  dans l'expression (6-3). L'accord est cette fois correct comme nous l'avons déjà observé. Pour les 2 systèmes, cependant,  $S$  donné par l'expression (6-3) est plus grand que la valeur attendue. Nous pouvons avancer diverses explications ; nous ne tenons compte dans ce qui précède que du déphasage  $\ell = 2$ . Or les déphasages  $s$  et  $p$  participent également à l'écran. Et bien que leurs rôles ne soient pas prépondérants, ils peuvent introduire de petites corrections. En particulier, (6-3) prévoit que, pour une matrice noble donnée, le plus petit  $T_K$  est obtenu pour  $Z = 5$  (c.a.d. pour le Cr) alors que l'expérience montre que ce minimum est obtenu pour le Mn ( $Z = 4$ ), déviation qui va dans le même sens que nos observations. D'autre part (6-3) est déduit de manière empirique et diverses questions restent ouvertes comme, par exemple, la relation exacte entre le spin effectif et le déphasage. Soulignons encore qu'une expression plus élaborée que (6-2), reliant  $T_K$  à  $J_{\text{eff}}(T_F)$  (Abrikosov et Migdal, 1970), donne une correction qui va dans le sens escompté.

Nous avons généralisé le modèle du déphasage dépendant de  $T$  pour tenir compte de l'interaction. Il nous suffit de tirer  $2\delta_m(T)$  de la loi à une impureté pour expliquer les effets de l'interaction dans la limite des paires à  $T > T_{\text{max}}$ . Celle-ci varie d'un facteur 10 dans notre gamme de mesure. On justifie ainsi la disparition du maximum de résistivité pour les concentrations évanescences, ainsi que l'approche en terme de paires à  $T < T_K$  du magnétisme résiduel des alliages Kondo. On retrouve le comportement verre de spins quand la concentration est suffisante pour que les paires se forment à hautes températures lorsque le moment n'est encore que peu compensé.

Références Chapitre II

- Abrikosov A.A. and Migdal A.A. (1970), J. Low Temp. Phys. 3, 519.
- Caréaga J.A. (1967), Thèse Université de Grenoble.
- Daybell M.D. (1973), Magnetism V, 121.
- Daybell M.D. and Steyert W.A. (1968), Rev. Mod. Phys. 40, 380.
- Ford P.J., Whall T.E. and Loram J.W. (1970), Phys. Rev. B2, 1547.
- Frossati G., Tholence J.L., Thoulouze D. and Tournier (1976), Physica 84B, 33.
- Heeger A.J. (1969), Solid State Phys. 23, 283.
- Loram J.W., Whall T.E., and Ford P.J. (1970), Phys. Rev. B2, 857.
- Rizzuto C. (1974), Rep. Prog. Phys. 37, 147.
- Souletie J. (1968), Thèse Université de Grenoble.
- Tholence J.L. (1973), Thèse Université de Grenoble.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1971), J. Physique 32, C1-211.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1974), J. de Physique 35, C4-229.

CHAPITRE III - RESISTIVITE DANS L'ETAT VERRE DE SPINS

---



## lère Partie

- La résistivité à  $T < T_{\max}$  -

### 1 - Introduction

Dans le cas d'un "bon" moment magnétique, nous avons étudié l'effet de l'interaction RKKY à partir des hautes températures. Lorsque  $T \searrow$ , les impuretés se couplent progressivement en paires, entraînent une décroissance de la résistivité qui, combinée avec le terme Kondo, donne naissance au maximum. Aux plus basses températures, cette approche n'est plus valable, le problème devient plus complexe. Les entités qui se figent sont de plus en plus importantes, jusqu'à ce qu'à  $T = 0$  toutes les impuretés se bloquent dans une configuration désordonnée. Ce problème a été étudié depuis déjà un certain nombre d'années (Blandin et Friedel 1959) en termes de champ moléculaire. Ce modèle permet d'interpréter correctement la plupart des observations expérimentales (Souletie 1968). Plus récemment, la mise en évidence d'un pic de susceptibilité inattendu dans ces verres de spins (Cannella and Mydosh 1972) a relancé le débat. Ces pics ont suggéré à divers théoriciens l'idée d'une description en terme de transition de phase et de phénomène critique. Cependant, il semble, et c'est le point de vue adopté au laboratoire, que ces résultats sont corrélés aux irréversibilités magnétiques et s'expliquent bien par la présence d'amas analogues aux grains fins ferromagnétiques (Tholence 1973).

### 2 - Présentation des résultats expérimentaux

Nos mesures de la résistivité dans l'état verre de spins sur les systèmes Au Fe, Cu Mn et Au Mn sont détaillées dans la publication jointe (Laborde and Radhakrishna 1974). Nous avons observé, pour ces trois systèmes, que, à  $T < T_{\max}$ ,  $\rho$  varie linéairement avec  $T$ , la pente étant indépendante de la concentration. Pour  $T < \frac{T_{\max}}{10}$  ou  $\frac{T_{\max}}{20}$  selon le système, la variation en  $T$  cesse progressivement

pour devenir en  $T^2$  aux plus faibles valeurs de  $T/c$ . On observe des lois d'échelles identiques à celles des mesures magnétiques et de chaleur spécifique (Souletie and Tournier 1969) ; pour un système donné, les résultats se superposent quand on porte  $\Delta\rho/c$  en fonction de  $T/c$  pour les diverses concentrations ( $0,1\% \leq c \leq 3\%$ ). Les déviations à la loi en  $T$  de la résistivité apparaissent à des températures du même ordre de grandeur que le pic de susceptibilité. Elles ont été aussi observées dans Au Fe, Au Cr, Au Mn, Ag Mn et Cu Mn (Mydosh and Ford (1973) et (1974), Ford and Mydosh (1974) et (1976) et Mydosh et al. (1974)). Ces auteurs qui ne travaillent pas à des températures plus basses que 0,3 K n'ont pu atteindre des  $T/c$  aussi petits que les nôtres et ont trouvé une loi en  $T^{3/2}$  qui est la transition entre la variation en  $T$  des hautes températures et celle en  $T^2$  des plus basses.

### 3 - Le modèle de champ moléculaire

La première approche théorique pour décrire l'effet de l'interaction RKKY dans un verre de spins s'est faite en terme de champ moléculaire (Blandin et Friedel (1959), Marshall (1960) et Klein and Brout (1963)). Elle suppose que chaque impureté est soumise à un champ moléculaire aléatoire  $h$ . De la distribution  $\mathcal{P}(h)$  on déduit les différentes propriétés du système. Klein and Brout (1963) ont montré que dans le cas d'un modèle d'Ising,  $\mathcal{P}(h)$  était une lorentzienne, de largeur proportionnelle à la concentration et telle que :

$$\mathcal{P}(h=0) \sim \frac{1}{c} . \quad (3-1)$$

Ce résultat est une conséquence directe des lois d'échelles qui découlent elles-mêmes de la variation en  $\frac{1}{r^3}$  de RKKY. On montre que toutes les fonctions thermodynamiques s'expriment en fonction des variables réduites  $T/c$  et  $h/c$  (Souletie and Tournier 1968). Le point qui nous intéresse ici, est de constater que  $\mathcal{P}(0)$  reste fini. Dès lors, on calcule la chaleur spécifique et la susceptibilité d'une manière analogue à un gaz d'électrons dégénéré. Dans ce dernier cas, on dispose de  $n(E_F)k_B T$  degrés de liberté accessibles à  $T$ , et la chaleur spécifique suit une loi en  $\gamma T$  avec

$$\gamma \sim n(E_F) . \quad (3-2)$$

Dans le cas d'un verre de spins, le nombre de degrés de liberté thermiquement actif est  $c \mathcal{P}(0) k_B T$  et la chaleur spécifique est de la forme  $\alpha T$  avec

$$\alpha \sim c \mathcal{P}(0) . \quad (3-3)$$

Cette équivalence entre  $n(E_F)$  et  $c \mathcal{P}(0)$  se retrouve dans la susceptibilité. Le nombre de degrés de liberté qui répondent au champ  $H$  étant respectivement  $n(E_F) \mu H$  ou  $c \mathcal{P}(0) \mu H$ , et par conséquent à  $T = 0$

$$\chi(0) \sim n(E_F) \quad (3-4)$$

ou 
$$\chi(0) \sim c \mathcal{P}(0) . \quad (3-5)$$

En tenant compte de l'équation (3-1), on constate que le modèle prédit que  $\alpha$  et  $\chi(0)$  ne dépendent pas de  $c$ .

L'expérience vérifie bien que  $C_V$  varie linéairement avec  $T$  et que la susceptibilité est finie à  $T = 0$ .  $\alpha$  et  $\chi(0)$  sont trouvés indépendants de  $c$  dans un très large domaine de concentration. De plus, on peut éliminer le seul paramètre  $\mathcal{P}(0)$  introduit par le modèle en faisant le rapport  $\alpha/\chi(0)$ , et le résultat est en excellent accord avec la valeur attendue (Caréaga (1967), Souletie (1968)).

Ce même modèle s'applique encore à la résistivité (Béal-Monod 1971). A une température  $T$  donnée, les impuretés soumises à un champ moléculaire

$$h > \frac{k_B T}{\mu} \quad (3-6)$$

sont bloquées par celui-ci et diffusent les électrons de conduction proportionnellement à

$$v^2 + J^2 S^2 . \quad (3-7)$$

Les  $c \mathcal{P}(0) k_B T$  impuretés en champ faible peuvent au contraire, grâce à l'agitation thermique occuper leurs différents états de spin et

donnent une contribution différente, proportionnelle à :

$$V^2 + J^2 S(S+1) . \quad (3-8)$$

Au fur et à mesure que  $T \uparrow$ , les moments se débloquent progressivement, proportionnellement à  $\delta T$ , et entraînent par là une augmentation de la résistivité linéaire avec  $T$ , avec une pente proportionnelle à  $c \mathcal{P}(0)$  indépendante de la concentration (équation (3-1)). Nous avons observé que cette loi n'est vérifiée que dans une gamme restreinte de température; néanmoins, si on se limite à ce domaine pour appliquer les expressions théoriques suivantes (Béal-Monod 1971) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{\rho(0)}{F} k_B c \mathcal{P}(0) \left( \frac{2J^2 S}{V^2 + J^2 S^2} \right) \quad (3-9)$$

et

$$\rho(0) = c \frac{3\pi \mathcal{V}_0}{2E_F} (2\ell + 1) (V^2 + J^2 S^2) \quad (3-10)$$

(en unités atomiques  $e = \hbar = m = 1$ ), on obtient les résultats du tableau I pour l'Au Fe et le Cu Mn.  $c \mathcal{P}(0)$  est tiré des mesures de  $\chi$  et de  $\alpha$  (Souletie 1968). Notons qu'afin de pouvoir comparer avec les résultats des chapitres précédents, nous avons introduit le facteur  $2\ell + 1$  dans l'équation (3-10), si bien que  $J$  et  $V$  du tableau I, déjà calculés pour l'Au Fe par Béal-Monod (1971), diffèrent de ces derniers par un facteur  $\frac{1}{\sqrt{5}}$  inessentiel. Pour le Cu Mn, nous avons trouvé à partir du terme  $\sqrt{5}$  d'interaction des paires

$$J = - 0,39 \text{ eV} \quad (3-11)$$

en excellent accord avec le présent résultat.

Nous pourrions donc conclure que ce modèle de champ moléculaire qui donne un si bon accord avec l'expérience est tout-à-fait satisfaisant. Mais nous ne pouvons passer sous silence diverses difficultés qui se présentent tant au plan expérimental que théorique. Tout d'abord, nous l'avons déjà souligné, la résistivité ne varie pas en  $T$  jusqu'à  $T = 0$  en contradiction flagrante avec le modèle précédent. D'autre part, un pic de susceptibilité est observé (Cannella and Mydosh 1972) qui ne peut non plus être expliqué dans le cadre de

TABLEAU I

	Au Fe		Cu Mn	
$\frac{\partial \rho}{\partial T}$	14	n $\Omega$ cm/K	22,5	n $\Omega$ cm/K
$\frac{\rho(0)}{c}$	0,7	n $\Omega$ cm/ppm	0,31	n $\Omega$ cm/ppm
$\mathcal{P}(0)$	$1,08 \times 10^{12}$	erg $^{-1}$	$1,15 \times 10^{12}$	erg $^{-1}$
$\frac{3\pi \mathcal{V}_0}{2E_F}$	78,2	$\mu\Omega$ cm/eV $^2$	43,0	$\mu\Omega$ cm/eV $^2$
V	1,27	eV	1,0	eV
J	0,27	eV	0,34	eV

cette théorie. Enfin les spins des impuretés sont des vecteurs à trois composantes qui en toute rigueur doivent se décrire dans un modèle de type Heisenberg et non Ising. Dans un tel modèle, la densité de probabilité reste distribuée également sur les états pour les petits  $\hbar$ . La probabilité de trouver  $|\hbar|$  est maintenant proportionnelle au nombre d'états sur la surface de la sphère de rayon  $|\hbar|$  et par conséquent (Anderson 1973)

$$\mathcal{P}(|\hbar|) \sim \hbar^2 . \quad (3-12)$$

Si on se borne à introduire directement ce résultats dans les expressions (3-3) et (3-5), on trouve un résultat nul en contradiction avec l'expérience. Le modèle de Heisenberg ainsi traité est donc défaillant pour expliquer la chaleur spécifique et la susceptibilité.

#### 4 - Discussion

Il est insuffisant pour calculer  $\chi$  et  $C_v$  de reporter  $\mathcal{P}(h)$  donné par (3-12) dans les expressions (3-3) et (3-5) du modèle d'Ising. Dans le cas de la susceptibilité par exemple, un spin bloqué par un grand  $\vec{h}$  peut répondre à un petit  $\vec{H}$  appliqué transversalement, alors que cette réponse n'est pas prise en compte par l'expression (3-5) car elle est tout-à-fait prohibée dans un modèle d'Ising, où la seule excitation permise est un retournement total du spin qui n'a lieu que pour  $H$  grand. C'est vraisemblablement là que réside l'origine du résultat faux  $\chi(0) = 0$ . De plus, cette réponse transverse du spin dans Heisenberg, qui est à l'origine des ondes de spins dans un ferromagnétique ordinaire peut donner des modes collectifs qui pourraient être à l'origine de la variation en  $\alpha T$  de la chaleur spécifique. La contribution à la résistivité de tels modes a été étudiée par Rivier et Atkins (1975). Ils ont calculé la diffusion des électrons de conduction dans un verre de spin par les excitations élémentaires du système. Pour des modes diffusifs, ils obtiennent une loi en  $T^{3/2}$  pour la résistivité qui devient en  $T^2$  à plus basse température quand les modes les plus lents se bloquent à cause des imperfections additionnelles. Bien que l'accord avec l'expérience soit excellent, les hypothèses "ad hoc" du modèle notamment sur la loi de dispersion des modes d'excitations ne le rendent pas entièrement convaincant.

Finalement, Tholence and Tournier (1974) ont corrélié la présence du pic dans la susceptibilité irréversible à l'apparition à la même température de phénomènes irréversibles observés en aimantation. Ces phénomènes résultent du fait que des amas de moments magnétiques, comme les grains fins ferro (Néel 1949) ou antiferromagnétiques (Néel 1962) ne répondent pas instantanément au champ appliqué. On justifie facilement une loi de type Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (4-1)$$

pour le temps de relaxation de chaque amas. A cause de la grande variété de taille de ces grains, on attend une distribution très large des énergies d'anisotropie  $E_a$  et par conséquent des  $\tau$ . A chaque température, le système ne peut atteindre tous les états de l'espace de phase dans une expérience de durée finie. Le modèle de champ moléculaire dans sa forme actuelle ne tient pas compte de ces phénomènes. Nul doute que des effets existent sur la résistivité qui pourraient fournir des renseignements utiles à l'interprétation de nos observations expérimentales, mais restent pour l'instant inexplorés. On découvre là un lien direct avec d'autres systèmes désordonnés et on peut bâtir toute une analogie qui semble riche de promesses entre la transition vers l'état verre de spin et la transition vitreuse.

#### 5 - Conclusion

Nous avons mis en évidence à très basses températures dans un verre de spin une variation en  $T^2$  de la résistivité qui suit les lois d'échelle, mais reste pour l'instant inexpliquée. Nous suggérons que l'interprétation convenable pourrait être trouvée soit par un calcul dans un modèle de Heisenberg, soit dans un effet des phénomènes irréversibles observés en aimantation.

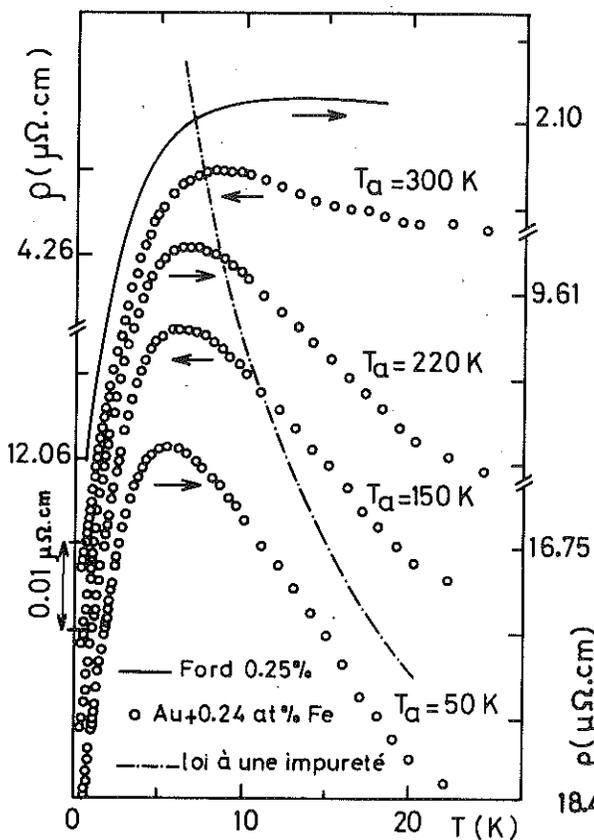
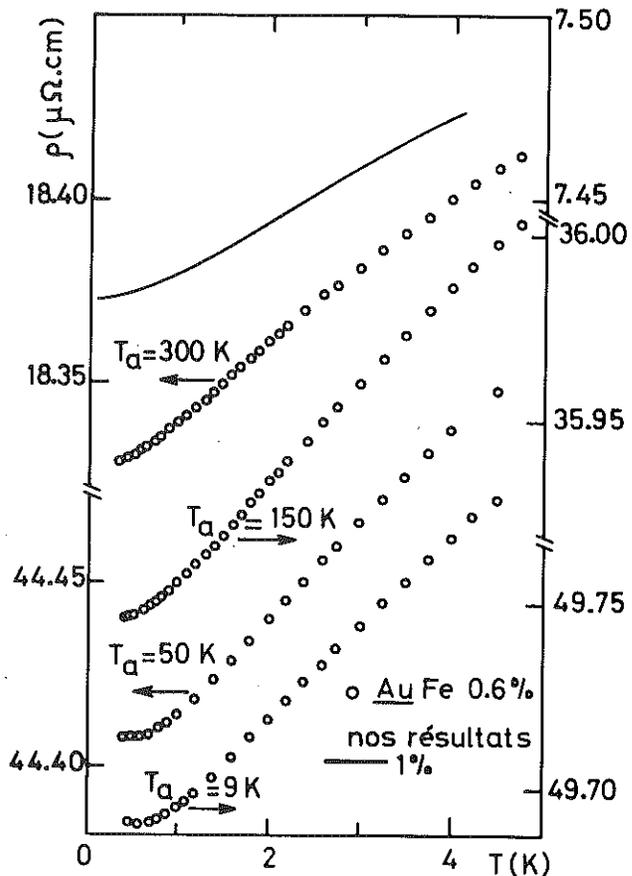


Figure 1

Figure 2



## 2ème Partie

- La résistivité d'un verre de spins amorphe -
- Influence du libre parcours moyen -

### 1 - Résistivité d'un verre de spins amorphe

Dans les systèmes que nous avons étudiés, les moments sont répartis au hasard sur les sites d'un réseau qui possède une périodicité bien définie. Dans le cas de métaux amorphes, par contre, la corrélation spatiale entre atomes est très vite perdue au-delà de quelques distances interatomiques. Les atomes de la matrice comme les impuretés sont répartis au hasard. Ce domaine des alliages dilués amorphes n'est exploré que depuis peu et semble riche de promesses, malgré les grandes difficultés métallurgiques qu'on y rencontre. Buchmann et al. (1976) ont mesuré la résistivité d'Au Fe amorphes obtenus sous la forme de couches par évaporation à basse température. Ils contrôlent le degré de désordre de l'alliage par des recuits à diverses températures. Ce traitement qui permet un réarrangement des atomes, entraîne une diminution de la résiduelle d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Nous avons porté sur les figures 1 et 2 quelques uns de leurs résultats les plus caractéristiques. Sur la figure 1, nous avons  $\rho(T)$  pour quatre températures de recuit d'un Au Fe 0,24 %, ainsi que la résistivité à une impureté escomptée pour cet alliage si l'interaction entre moments disparaissait totalement, et aussi la résistivité d'un échantillon massif de 0,25 % (Ford et al. 1970). Sur la figure 2, nous trouvons  $\rho(T)$  pour quatre températures de recuit pour l'alliage 0,6 % et pour notre échantillon massif de 1 %. On peut observer sur ces résultats que  $T_{\max}$  augmente avec la température du recuit (figure 1), que lorsque l'ordre de la matrice est restauré par les recuits successifs,  $\rho(T)$  tend continuellement vers le résultat de l'échantillon massif, alors que dans l'état le plus désordonné, pour  $T > T_{\max}$ ,  $\rho(T)$  se rapproche

beaucoup de la loi à une impureté. Enfin, pour  $T \ll T_{\max}$  (figure 2) on observe un minimum quand l'échantillon est très désordonné qui disparaît progressivement quand la résiduelle diminue. On doit noter à ce propos que Shiozaki et al. (1973) ont trouvé des minima de ce type dans des échantillons massifs d'Au Cr très concentrés ( $c \approx 20\%$ ) qui présentent des résiduelles du même ordre de grandeur ( $\approx 50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ).

## 2 - Interprétation qualitative

Dans ces matériaux amorphes, le recuit affecte d'abord et très fortement la résiduelle de l'alliage. La variation thermique ne représente qu'une très petite fraction de la résistivité totale qui est aussi toujours très supérieure à celle de l'échantillon massif. Le désordre du réseau diffuse en effet, très fortement les électrons de conduction et limite considérablement leur libre parcours moyen. Par exemple, pour l'échantillon de 0,6 % où la distance moyenne entre impuretés est de l'ordre de 9 Å, le  $\ell$ .p.m n'est que de 17 Å dans l'état le plus désordonné.

L'interaction RKKY qui s'établit entre les moments par l'intermédiaire des électrons de conduction est affectée par cet effet. Ce phénomène a été étudié théoriquement par De Gennes (1962). Il a montré que, pour deux moments distants de  $r$  et pour une valeur finie  $\lambda$  du  $\ell$ .p.m des électrons de conduction, l'interaction est affaiblie par un facteur  $\exp(-\frac{r}{\lambda})$ . Les oscillations sont aussi déphasées par rapport à la limite  $\lambda$  infini. Ces résultats permettent d'interpréter, au moins qualitativement les mesures de Buchmann et al. (1976). En effet, pour une matrice désordonnée et donc un petit  $\lambda$ , l'interaction est dans son ensemble atténuée. C'est ce qu'on constate sur la figure 1 avec  $\rho(T)$  au-dessus du maximum qui se rapproche du terme à une impureté et avec  $T_{\max}$  qui diminue quand le désordre croît. De plus, si on s'en tient au modèle d'Ising de champ moléculaire développé précédemment, qui, malgré ses faiblesses, explique correctement le plupart des résultats expérimentaux, l'affaiblissement de l'interaction entraîne une augmentation du nombre de sites en champ faible  $c\mathcal{P}(0)$ . Par conséquent, et on le vérifie sur les figures 1 et 2, la pente de la partie linéaire de  $\rho$  au-dessous de  $T_{\max}$  qui est proportionnelle à cette grandeur doit augmenter avec le désordre.

Nous noterons que le problème de l'influence de  $\lambda$  sur l'interaction RKKY dans les Au Fe a été abordé au laboratoire il y a quelques années par une méthode un peu différente.

Souletie (1968) et Saint-Paul (1971) ont cherché à limiter le  $\rho$ .p.m en incorporant du Ti dans la matrice d'Au. Ils ont trouvé que l'augmentation attendue de  $\mathcal{P}(0)$  se répercutait bien dans  $\chi(0)$  et dans le coefficient  $\alpha$  de chaleur spécifique. Cependant, les résultats étaient moins spectaculaires que ceux de Buchmann qui dispose avec sa technique de couches métalliques amorphes d'un moyen très efficace pour obtenir de très fortes résiduelles, et avec sa technique de résistivité d'une sonde extrêmement sensible, bien que l'interprétation soit plus délicate que celle des mesures magnétiques ou calorimétriques.

### 3 - Les minimums de résistivité à $T \ll T_{\max}$

Dans cette discussion un peu qualitative, le seul point qui reste inexpliqué touche aux remontées qu'on observe à très basse température dans les alliages les plus désordonnés. Elles pourraient être dues à des impuretés qui gardent un comportement Kondo à des températures où la plupart des autres moments ont été gelés par les interactions.

Ces sites non-magnétiques apparaissent tout naturellement dans un modèle d'Ising (Tholence 1973). Dès que la concentration est suffisante pour que la largeur de la distribution soit supérieure à

$$h_K = \frac{k_B T_K}{\mu}, \quad (3-1)$$

il existe un nombre constant ( $c\mathcal{P}(0)h_K$  indépendant de  $c$ ) de moments qui échappent au couplage avec le reste des impuretés magnétiques. Pour ces impuretés non-magnétiques,  $\rho \uparrow$  quand  $T \downarrow$ . Il apparaîtrait donc, à  $T < T_K$ , une contribution indépendante de  $c$ , d'autant plus importante que  $T_K$  est grand, donnant éventuellement un minimum de résistivité qui se superposerait à la contribution ordinaire du verre de spin. Le fait qu'on n'observe rien de tout cela dans les échantillons massifs, suggère qu'il n'y a pas de sites en champ nul pour  $c$  assez fort et nous paraît être un argument de plus en faveur de Heisenberg. La portée infinie de l'interaction qui décroît en  $\frac{1}{r^3}$

ne laisse donc pas subsister, à  $T = 0$ , de sites découplés du reste du système. Dès lors, il reste à expliquer avec ce modèle les minima qu'on observe pour les fortes résiduelles. Dans ce cas, la décroissance exponentielle, résultant de la valeur finie de  $\lambda$ , introduit une coupure dans la portée de l'interaction. Les électrons de conduction ne peuvent propager l'information nécessaire au couplage au-delà d'une fraction  $\zeta$  du l.p.m.,  $\zeta$  étant vraisemblablement de l'ordre de 1. Cette coupure fait donc réapparaître des sites non-magnétiques, les impuretés isolées dans une sphère de rayon  $\zeta\lambda$  ne pouvant se coupler au reste du système.

Si  $\frac{c_i}{c}$  est la fraction de ces impuretés non-magnétiques, on a :

$$\frac{c_i}{c} = (1 - c) \frac{4\pi\zeta^3\lambda^3}{3v_0} , \quad (3-2)$$

et comme

$$\rho = \frac{m v_F}{ne^2\lambda} , \quad (3-3)$$

on obtient pour une matrice d'Au (avec  $\rho^3/c$  en  $\mu\Omega.cm^3$ ) :

$$\frac{c_i}{c} \approx \exp - 1,46 \times 10^8 \zeta^3 \frac{c}{\rho^3} . \quad (3-4)$$

La fraction d'impuretés isolées n'est donc fonction que de  $\rho/c^{1/3}$  ( $\approx \frac{1}{\lambda c^{1/3}}$ ). On obtient ainsi une forme de diagramme réduit utile pour comparer les résultats à diverses concentrations et aussi pour diverses impuretés dans une même matrice.

Nous avons utilisé les résultats de Buchmann (1976) sur les Au Fe et de Shiozaki et al. (1973) sur les Au Cr pour calculer  $c_i/c$  en supposant que la contribution était donnée par la loi à une impureté (Teixeira (1974) pour les Au Cr). Nous avons porté  $c_i/c$  en fonction de  $\rho/c^{1/3}$  sur la figure 3. Compte tenu de l'origine très différente des mesures, on observe une superposition remarquable des résultats. Nous avons aussi tracé la courbe donnée par l'équation (3-4) pour  $\zeta = 0,6$ . Si cette loi donne une variation trop rapide, ce qui n'est pas étonnant car on a supposé une coupure très abrupte, peu réaliste, dans l'interaction, la valeur de  $\zeta$ , qui est le seul paramètre du modèle, est tout-à-fait conforme à ce qu'on attend. Il suffit d'ailleurs d'introduire une distribution uniforme de  $\zeta$  entre

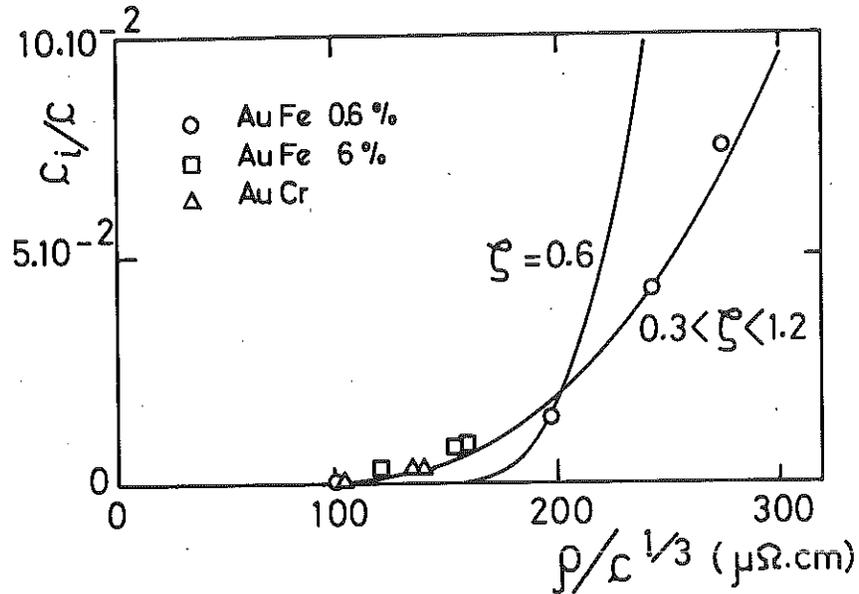


Figure 3

0,3 et 1,2, ce qui semble se justifier si on se rappelle la nature statistique de  $\lambda$ , pour obtenir, comme le montre la figure 3, un accord parfait avec les résultats.

#### 4 - Conclusion

Pour expliquer les propriétés d'un verre de spins amorphe, il suffit donc de considérer la limitation du l.p.m des électrons de conduction qui résulte du désordre de la matrice. Nous avons montré que les résultats reproduisaient bien l'atténuation de l'interaction RKKY attendue pour une valeur finie de  $\lambda$ . Dans ce cas, il existe encore une coupure dans la portée de l'interaction qui donne naissance à des sites non-magnétiques responsables des minima trouvés à très basse température.

Références Chapitre III

- Anderson P.W. (1973), Amorphous Magnetism, edit. by Hooper and de Graaf, p. 1.
- Béal-Monod M.T. (1971), Solid State Commun. 9, 1443.
- Blandin A. et Friedel J. (1959), J. Phys. Radium 20, 160.
- Buchmann R., Falke H.P., Jablonski H.P., and Wassermann E.F. (1976), Proc. Int. Conf. Magnetism - Amsterdam.
- Cannella V. and Mydosh J.A. (1972), Phys. Rev. B6, 4220.
- Careaga J.A. (1967), Thèse Université de Grenoble.
- Ford P.J. and Mydosh J.A. (1974), J. Physique 35, C4-241.
- Ford P.J. and Mydosh J.A. (1976), Phys. Rev. B 14, 2057.
- Ford P.J., Whall T.E. and Loram J.W. (1970), Phys. Rev. B2, 1547.
- De Gennes P.G. (1962), J. Phys. Radium 23, 630.
- Klein M.W. and Brout R. (1963), Phys. Rev. 132, 2412.
- Laborde O. and Radhakrishna P. (1974), Proc. Inter. Conf. Magn. (Moscow) 4, 82.
- Marshall W. (1960), Phys. Rev. 118, 1519.
- Mydosh J.A. and Ford P.J. (1973), Amorphous Magnetism, edit. by Hooper and de Graaf, p. 237.
- Mydosh J.A. and Ford P.J. (1974), Phys. Letters A49, 189.
- Mydosh J.A., Ford P.J., Kawatra M.P., and Whall T.E. (1974), Phys. Rev. B10, 2845.
- Néel L. (1949), Annales de Géophysiques 5, 99.
- Néel L. (1962), Cours de Physique Théorique des Houches, p. 412.
- Rivier N. and Adkins K. (1975), J. Phys. F5, 1745.
- Saint-Paul M. (1971), Thèse Université de Grenoble.
- Shiozaki Y. Nakai Y., and Kunitomi N. (1973), Solid State Commun. 12, 429.
- Souletie J. (1968), Thèse Université de Grenoble.
- Souletie J. and Tournier R. (1969), J. Low Temp. Phys. 1, 95.
- Teixeira J.M. (1974), Thèse Université de Grenoble.
- Tholence J.L. (1973), Thèse Université de Grenoble.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1974), J. Physique 35, C4.

CHAPITRE IV - Pt Co



## 1 - Introduction

L'alliage Pt Co a été étudié en aimantation et susceptibilité (Crangle and Scott (1965), Tissier and Tournier (1972), Swallow et al. (1975)), RMN et Mössbauer (Graham and Schreiber (1966) et (1968), Ericsson et al. (1970)), orientation nucléaire (Gallop and Campbell (1968), Ali et al. (1974)), chaleur spécifique (Wheeler (1969), Boerstael and Van Baarle (1970), Costa-Ribeiro et al. (1974), Costa-Ribeiro (1973)), résistivité et magnétorésistance (Shen et al (1969a) et (1969b), Teixeira (1974), Gwyn Williams et al (1975), Rao et al (1975)). Les propriétés essentielles du système qui se dégagent de ces mesures sont les suivantes :

A l'inverse des systèmes Au Fe et Cu Mn que nous avons étudiés jusque là, la résistivité à une impureté du Pt Co diminue quand la température décroît. Le modèle utilisé pour l'Au Fe et le Cu Mn rend bien compte de ce résultat. Pour  $Z = 1$ , différence de charge entre le Pt et le Co, la contribution à la résistivité des deux états liés virtuels de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  est plus importante lorsqu'ils sont découplés (état magnétique) que lorsqu'ils ne le sont pas (état non magnétique). La variation observée résulterait donc simplement de la disparition du moment magnétique quand  $T \searrow$  (Loram et al. 1972) . Elle peut se décrire avec les expressions utilisées précédemment. Le même phénomène se produit pour le Cu Ni ( $Z = 1$ ) et encore pour l'Au Co ( $Z = 2$ ) (Souletie 1972). Mais dans le cas de ces matrices,  $T_K$  est très élevé pour de faibles différences de charge ( $T_K > 1000$  K) (Souletie 1975), alors que pour le Pt Co on observe une valeur analogue à celle de l'Au Fe de 1,6 K. Notons que, pour des raisons historiques, on utilise plutôt  $T_{SF}$ , température de fluctuation de spin pour ce système par analogie avec le Pd Ni où une telle dénomination a été introduite d'abord. Nous utiliserons indifféremment les deux expressions ainsi que le terme température caractéristique.

L'origine du faible  $T_K$  réside dans le renforcement de la matrice. Si le Pt n'est pas spontanément ferromagnétique comme le Ni, l'interaction entre les électrons est suffisante pour donner une forte susceptibilité de Pauli. Ce renforcement est encore plus important dans le Pd, c'est pour cela que la même impureté en solution dans ce métal a toujours un caractère magnétique plus marqué ( $T_{SF}$

plus petit, c d'apparition de l'ordre ferro plus faible) que dans le Pt. Le renforcement de la matrice est à l'origine de moments géants. L'impureté induit localement une polarisation de la matrice sur parfois plusieurs distances interatomiques. Le moment par impureté peut aller jusqu'à  $12 \mu_B$  dans les Pd Fe et peut alors être détecté aux neutrons (Low and Holden 1966). Il est moindre pour le Pt Co, on observe cependant un moment par impureté de  $3,6 \mu_B$ .

La polarisation autour de l'impureté a pour autre conséquence d'établir à basse température un ordre ferromagnétique à longue distance lorsque la concentration est suffisante pour que le recouvrement des sphères de polarisation devienne important. La concentration d'apparition de cet ordre est d'autant plus faible que la polarisation est importante. On a par exemple  $c \approx 0,1 \%$  dans le Pd Fe pour un rayon de polarisation de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  (Chouteau 1973). Le caractère ferromagnétique n'est pas aussi marqué dans le Pt Co et n'apparaît que pour  $c \approx 2 \%$ . Les mécanismes d'interaction dans la région de concentrations inférieures, perturbés de plus par l'effet Kondo, sont particulièrement complexes.

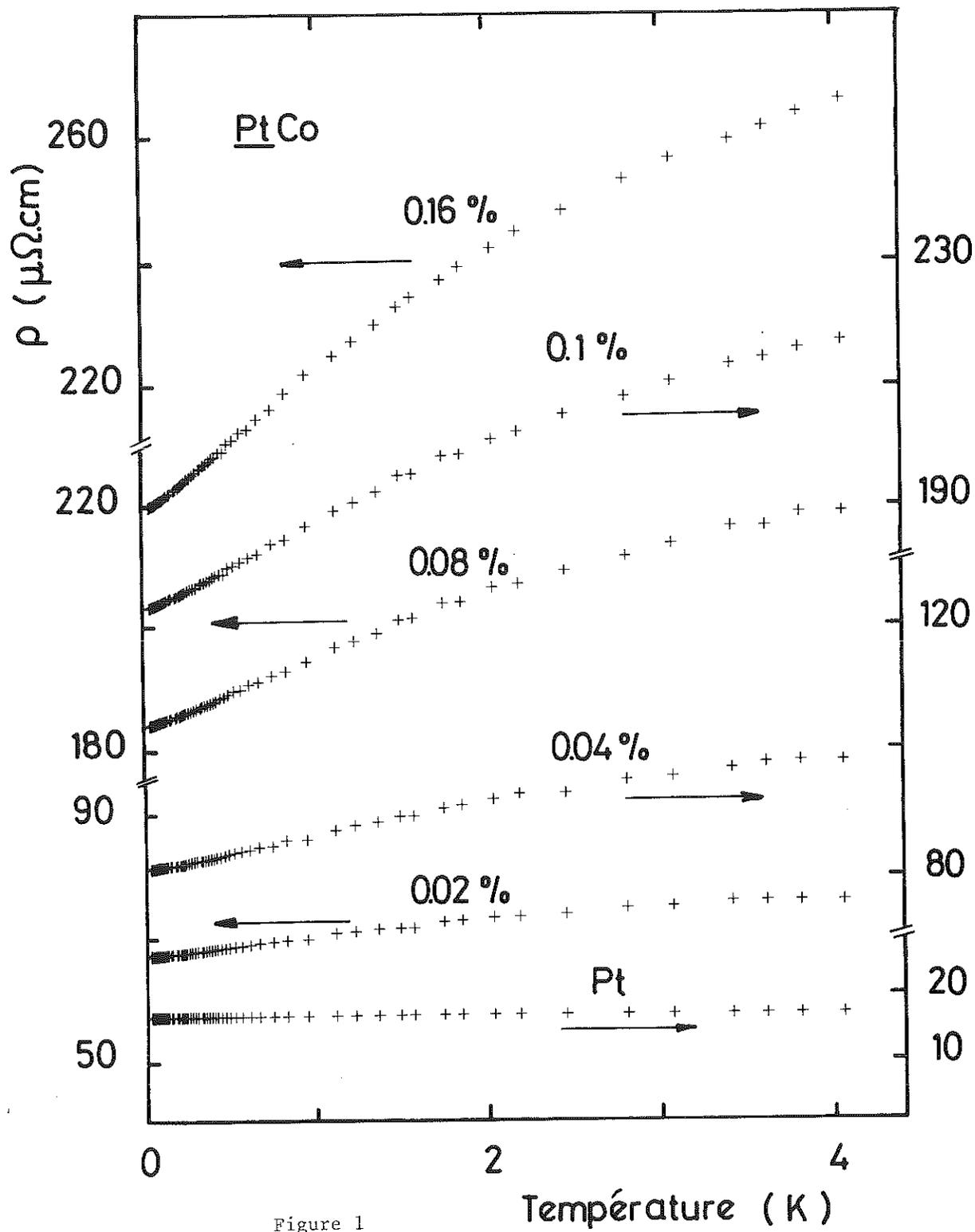


Figure 1

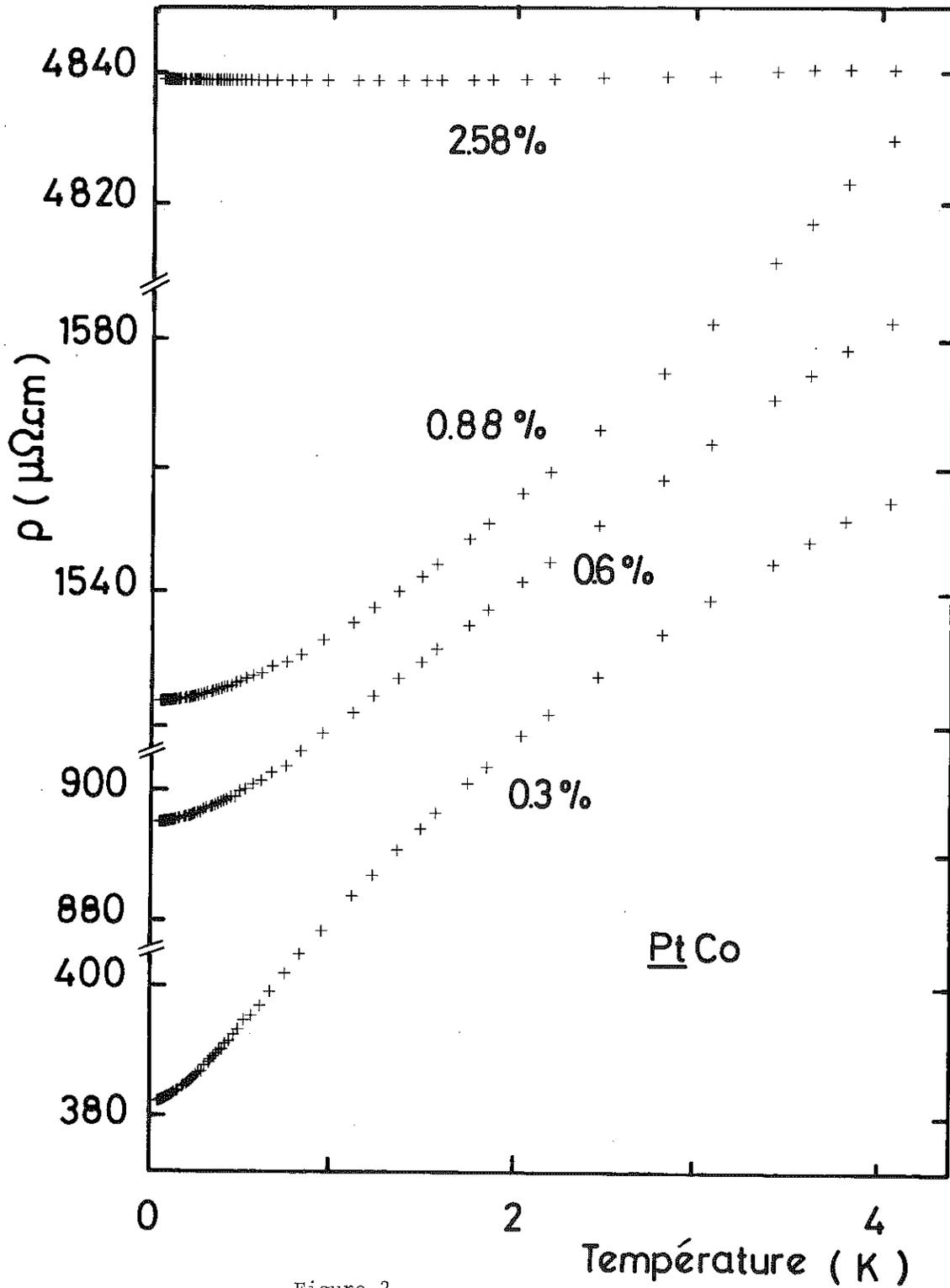


Figure 2

## 2 - Présentation des résultats expérimentaux

Nous avons mesuré la résistivité de 10 échantillons Pt Co, dans la gamme  $30 \text{ mK} < T < 4 \text{ K}$ . Les concentrations varient de 0 à 2,58 %. Nous avons porté les résultats sur les figures 1 et 2. A première vue, jusqu'à  $c \leq 0,16 \%$ , figure 1,  $\rho(T)$  semble assez bien proportionnelle à  $c$ . Mais nous verrons qu'une analyse détaillée fait apparaître, déjà pour ces faibles concentrations, des déviations au comportement à une impureté. Pour les échantillons plus concentrés, figure 2, l'effet des interactions apparaît clairement et se traduit principalement par une très forte diminution de l'amplitude de la variation thermique. Un minimum très peu profond, mais néanmoins observable, apparaît pour les 3 échantillons les plus concentrés, figure 3.

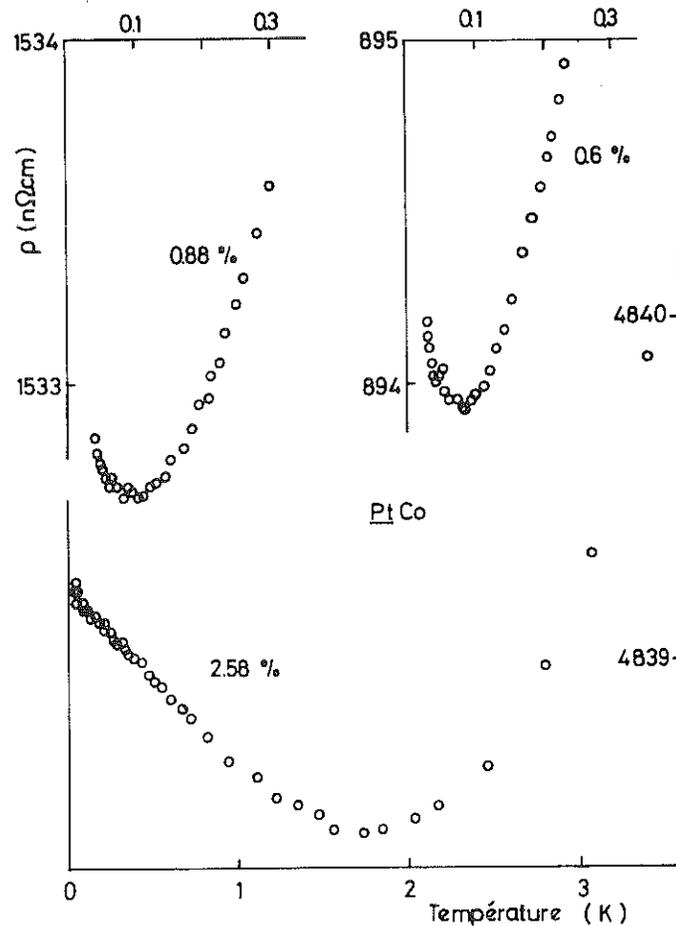


Figure 3

Nous avons tracé sur la figure 4, la résistivité du platine. On sait que les interactions entre électrons font apparaître un terme en  $T^2$  dans la résistivité (White and Woods 1959 - Anderson et al. 1968). D'autre part, l'impureté prédominante dans ce métal est le Fe

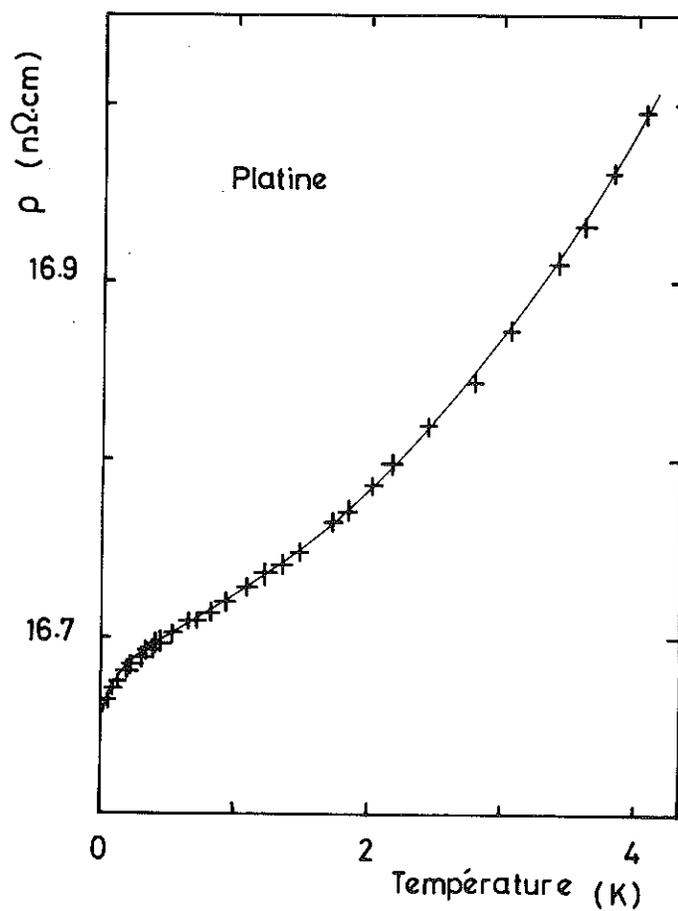


Figure 4

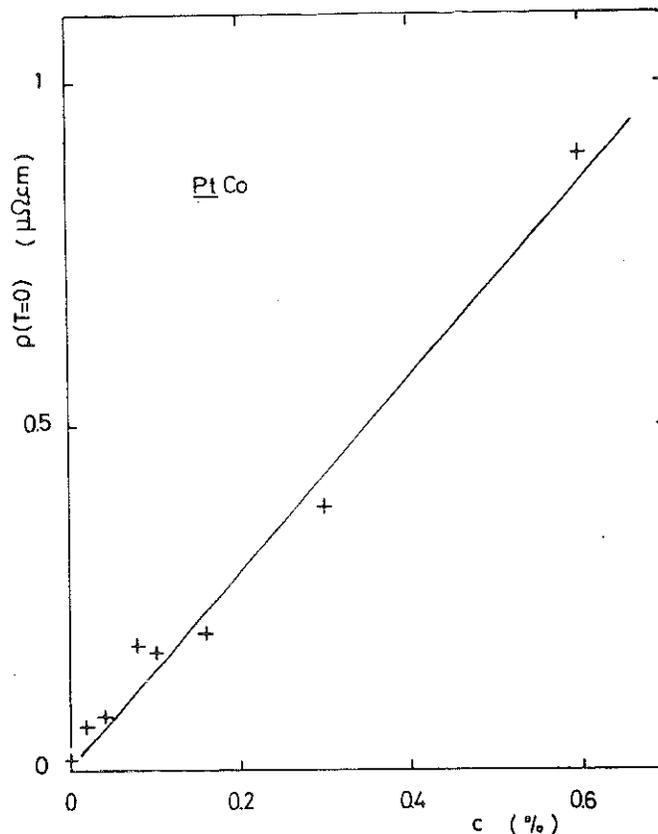


Figure 5

qui donne une contribution logarithmique dans cette matrice (Loram et al. 1972) dans notre gamme de mesure. Nous avons donc ajusté par moindres carrés l'expression numérique :

$$R = 16,706 + 0,0159 T^2 + 0,0153 \ln T \quad (2-1)$$

(avec R en nΩ.cm et T en K) qui est aussi représentée sur la figure 4. Les deux premiers termes sont en excellent accord avec les résultats de la littérature. Et le dernier terme indique la présence d'environ 8 ppm de Fe.

La bonne qualité métallurgique de nos échantillons peut encore s'observer sur la figure 5, où nous avons porté la résistivité extrapolée à T = 0 en fonction de c pour les échantillons les plus dilués. A part le 0,08 %, dans lequel du molybdène a été introduit accidentellement pendant l'élaboration, la dispersion des résultats est faible. La droite est tracée à titre indicatif car nous verrons par la suite que la résiduelle n'est pas rigoureusement proportionnelle à c.

### 3 - Le modèle

Tissier et Tournier (1972) ont utilisé, pour interpréter leurs mesures magnétiques sur le Pt Co, le même modèle d'environnement qui explique le magnétisme résiduel des Cu Fe (Tholence and Tournier 1971) et des Au Fe (Tholence and Tournier 1970). Ils supposent que, pour les faibles concentrations, la plupart des Co subissent l'effet Kondo et perdent leur moment à  $T = 0$ . Cette loi est observée pour les impuretés isolées dans une sphère de  $z = 180$  sites. A cette contribution, s'ajoute un magnétisme résiduel des impuretés non isolées. Ils analysent l'aimantation à  $T \ll T_{SF}$ , comme étant la somme d'une contribution des isolées :

$$M_1 c(1-c)^z \approx M_1 c(1-cz) \quad (\text{pour } c \text{ petit}) \quad (3-1)$$

et d'une contribution des impuretés magnétiques :

$$M_2 c [1 - (1-c)^z] \approx M_2 c^2 z \quad (3-2)$$

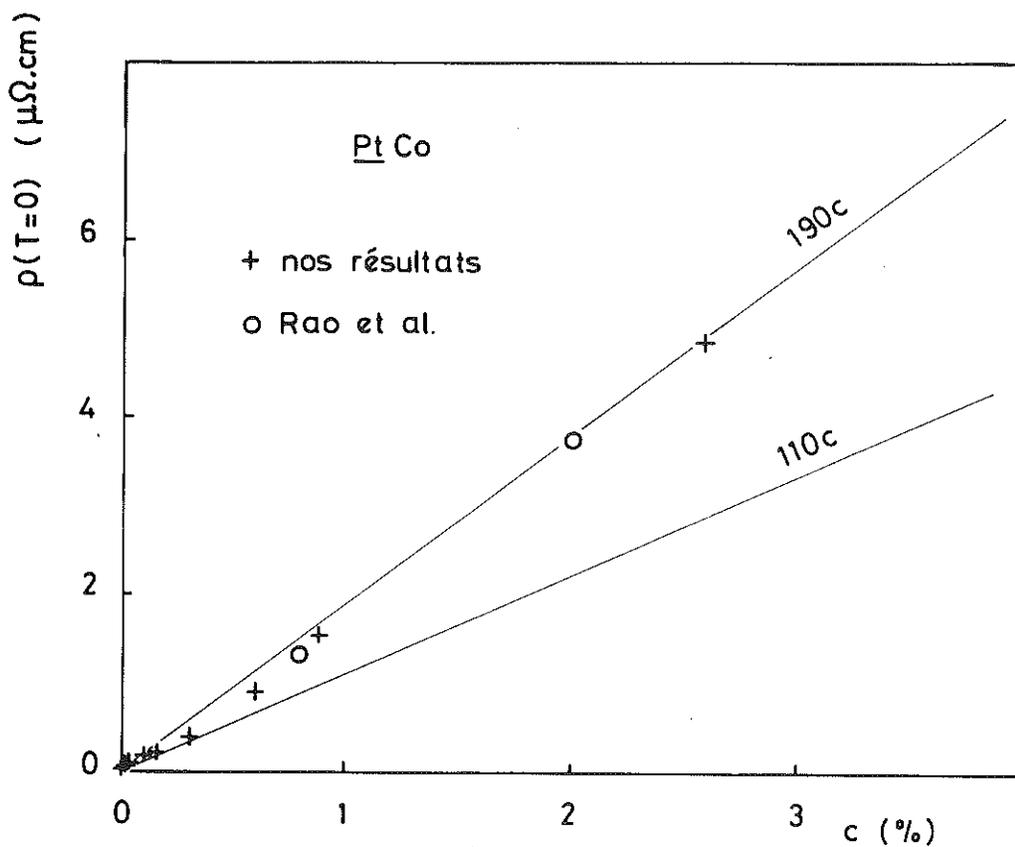


Figure 6

Ils trouvent pour  $M_2$  une contribution ferromagnétique qui se sature dans des champs faibles (2 kG), alors que  $M_1$ , qui est proportionnelle au champ hyperfin mesuré par orientation nucléaire (Gallop and Campbell 1968, Ali et al. 1974), est caractéristique d'une impureté Kondo. La susceptibilité des isolés suit une loi de Curie-Weiss avec une température caractéristique de 1,6 K. Ils montrent enfin que les Co magnétiques s'ordonnent à une température proportionnelle à leur concentration  $c$   $\left[1-(1-c)^Z\right]$ .

#### 4 - Application à la résistivité

Ce modèle doit s'étendre naturellement à la résistivité. Si  $\rho_1(T)$  est la contribution des isolés et  $\rho_2$  celle des impuretés magnétiques, on a :

$$\frac{\rho(T)}{c} = (1-c)^Z \rho_1(T) + \left[1-(1-c)^Z\right] \rho_2. \quad (4-1)$$

Nous prenons  $\rho_2$  indépendant de  $T$  ; nous justifierons ce point par la suite. Appliquée à  $T = 0$  et comme  $c$  est toujours faible, l'équation (4-1) donne :

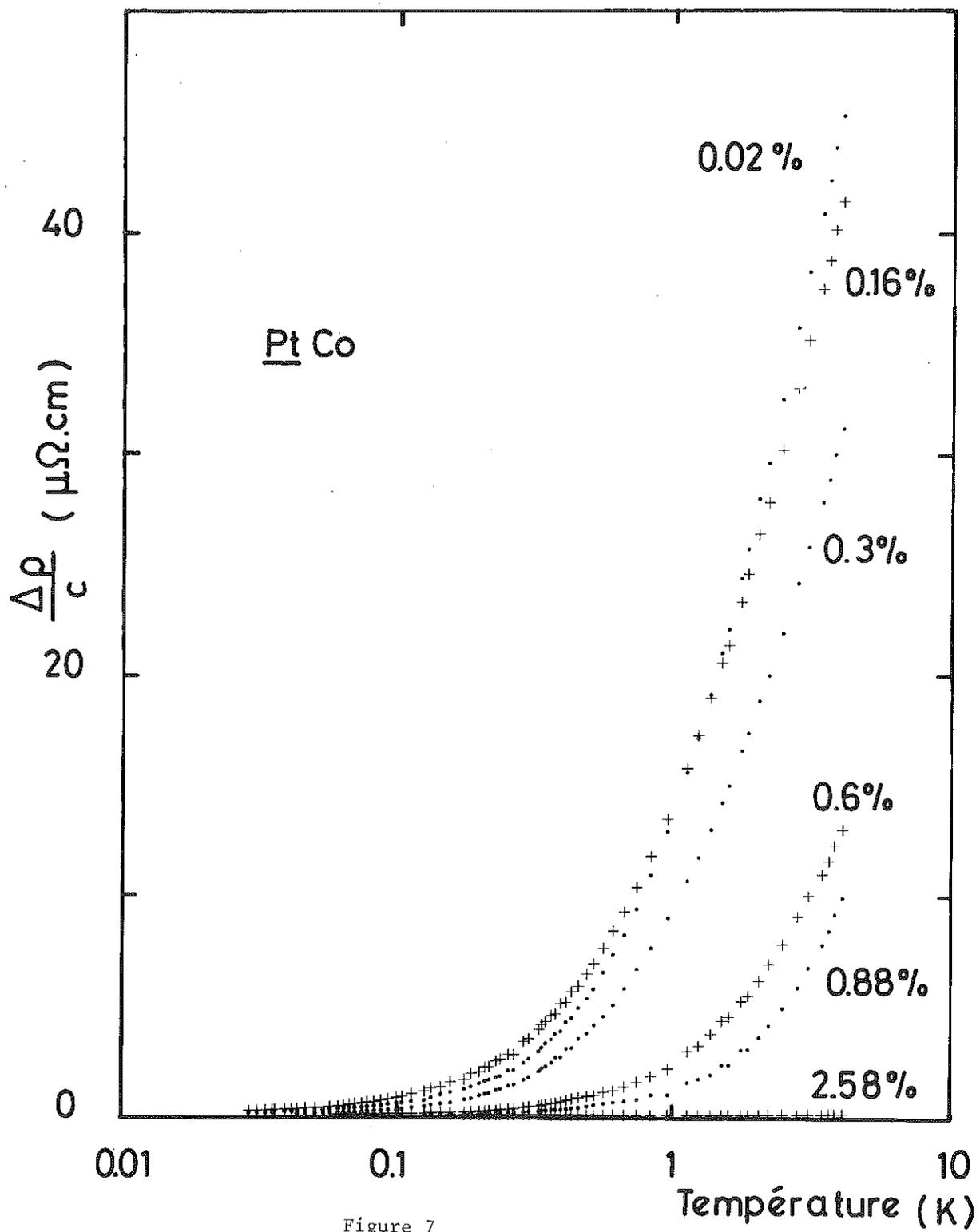
$$\rho(T=0) = c\rho_1(T=0)e^{-cZ} + c\rho_2(1-e^{-cZ}). \quad (4-2)$$

Lorsque la concentration augmente, on passe continuellement de la contribution en  $c\rho_1(T=0)$  des isolées à celle en  $c\rho_2$  des magnétiques. On observe bien cette variation sur la figure 6 où nous avons tracé  $\rho$  extrapolée à  $T = 0$  en fonction de  $c$  pour nos résultats et pour ceux de Rao et al (1975). On obtient pour les deux limites  $c \rightarrow 0$  et  $c \rightarrow \infty$  respectivement

$$\rho_1(T=0) = 110 \pm 10 \mu\Omega\text{cm} \quad (4-3)$$

$$\text{et } \rho_2 = 190 \pm 10 \mu\Omega\text{cm}. \quad (4-4)$$

La transition entre les deux régimes se situe vers 0,7 % qui correspond approximativement à  $z \approx 150$  en bon accord avec les résultats de Tissier et Tournier.



L'étude de la résiduelle confirme donc la validité du modèle, cependant la précision sur cette grandeur n'est pas suffisante pour pousser plus loin l'analyse. Une des causes d'incertitude réside dans l'écroutissage variable d'un échantillon à l'autre, ainsi que dans la présence d'impuretés non contrôlées. On élimine cette source d'erreur en ne considérant que la variation thermique :

$$\frac{\delta\rho(T)}{c} = \frac{\rho(T) - \rho(T=0)}{c} \quad (4-5)$$

représentée en fonction de  $\log T$ , sur la figure 7.  $\rho(T)$  est la contribution du cobalt obtenue en retranchant la résistivité de la matrice de la résistivité mesurée. Pour ne pas obscurcir la figure, nous n'avons tracé pour les échantillons dilués que les résultats pour les 0,02 et 0,16 %. Pour les concentrations intermédiaires, les résultats s'intercalent continuellement entre ces 2 courbes. Nous pouvons l'observer sur la figure 8 où nous avons tracé pour quelques tempéra-

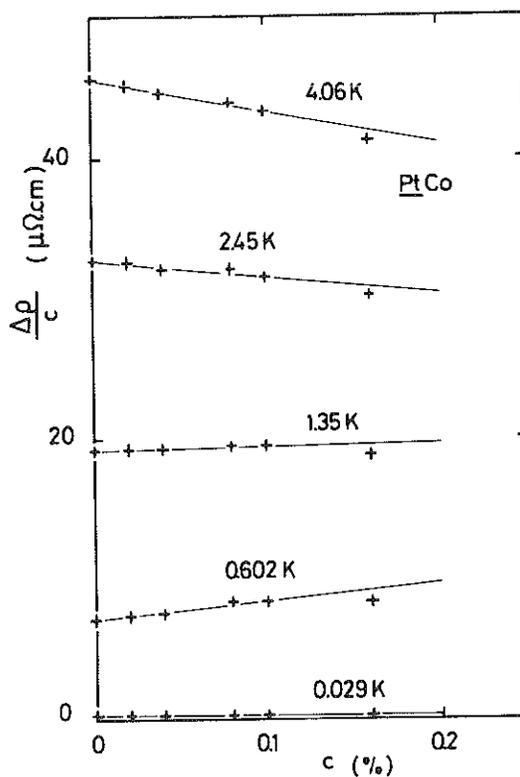


Figure 8

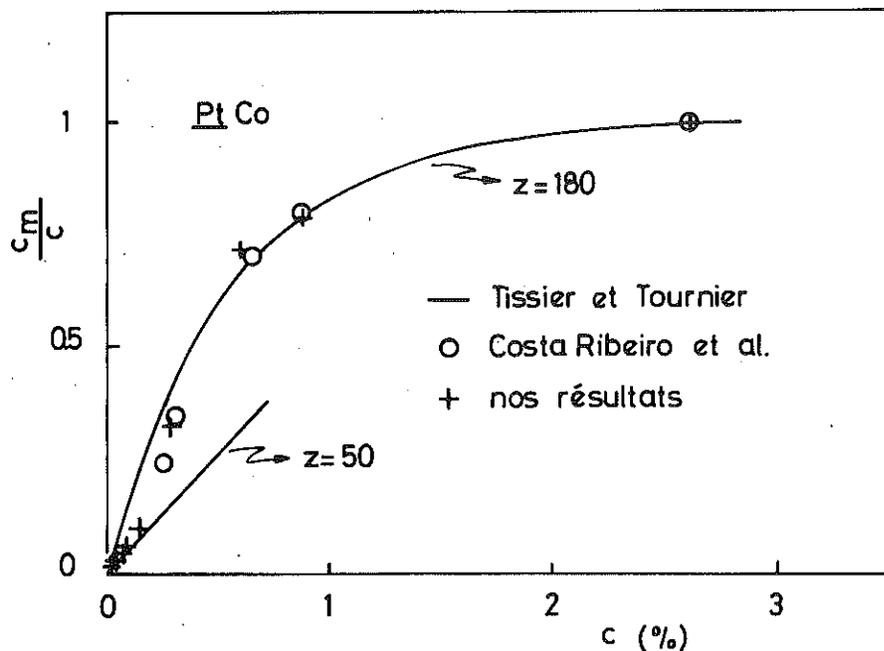


Figure 9

tures  $\frac{\delta\rho}{c}$  en fonction de  $c$  pour cette gamme de concentration. On voit qu'il est aisé d'extrapoler pour chaque température, à  $c = 0$ , la contribution à une impureté  $\delta\rho_1(T)$ , les déviations étant très bien proportionnelles à  $c$  pour les 4 échantillons les plus dilués. On note que, dans le cas du 2,58 %, lorsqu'il n'existe qu'un nombre négligeable de cobalts isolés, la variation thermique est quasiment indépendante de  $T$ , ce qui justifie l'hypothèse adoptée  $\rho_2 = \text{cste}$ . Si on se contente d'appliquer le modèle tel quel, puisque  $\rho_2 = \text{cste}$ ,  $\delta\rho_2 = 0$  et

$$\frac{\delta\rho(T)}{c} = e^{-cz} \delta\rho_1(T). \quad (4-6)$$

Les courbes de la figure 7 seraient homothétiques par rapport à l'axe des x et le rapport d'homothétie serait proportionnel à la fraction d'impuretés isolées. Cette propriété est en première approximation assez bien vérifiée. En prenant comme fraction de cobalt magnétique

$$\frac{c_m}{c} = \frac{\delta\rho_1(T=4,06) - \frac{\delta\rho(T=4,06)}{c}}{\delta\rho_1(T=4,06)}, \quad (4-7)$$

on obtient les résultats de la figure 9 où nous avons tracé  $\frac{c_m}{c}$  en fonction de c. Nous avons aussi porté le résultat des mesures magné-

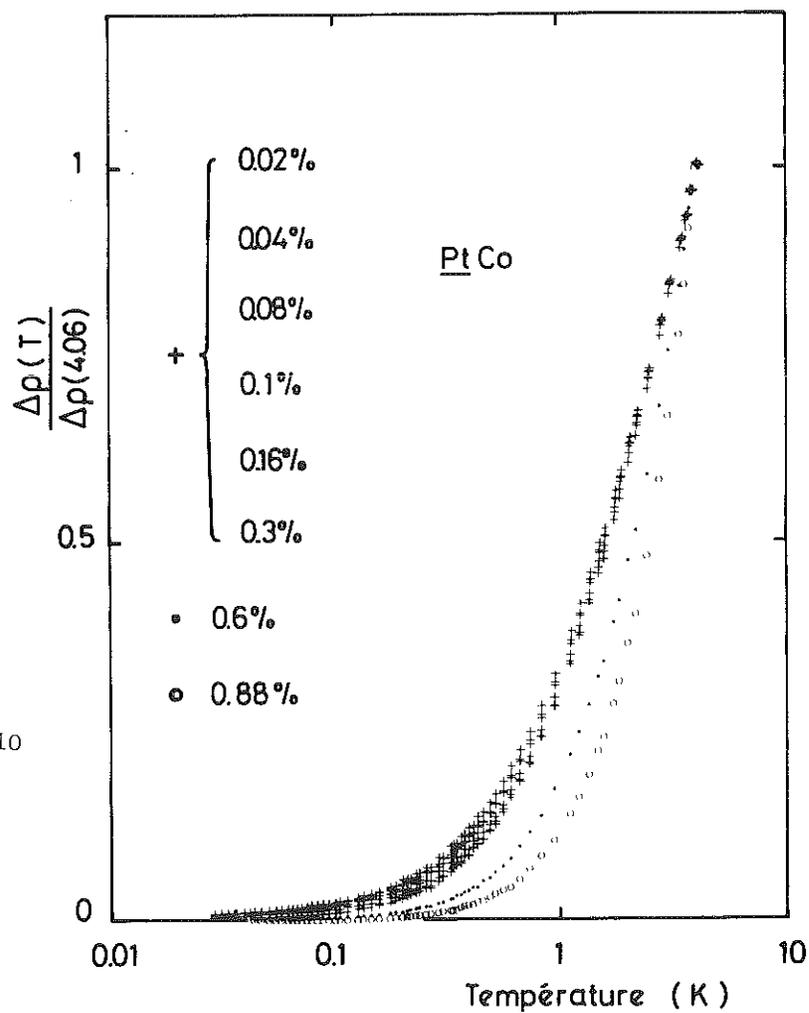


Figure 10

tiques de Tissier qui donne à toutes concentrations :

$$\frac{c_m}{c} = 1 - e^{-180 c} \quad (4-8)$$

et celui de Costa-Ribeiro et al (1974) obtenu à partir de la chaleur spécifique hyperfine. Les résultats de chaleur spécifique et d'aimantation diffèrent aux faibles  $c$ . Le rôle du champ magnétique, qui pourrait induire le magnétisme sur certains cobalts a été invoqué pour expliquer ce désaccord (Costa-Ribeiro et al 1974). Nous confirmons ici cette explication car nos mesures, qui, comme celles de chaleur spécifique, sont effectuées en champ nul, sont en parfait accord avec celles de Costa-Ribeiro.

Nous avons montré qu'au premier ordre, le modèle d'environnement explique correctement nos mesures et nous avons retrouvé la variation de  $z$  avec  $c$  déjà mise en évidence par la chaleur spécifique hyperfine.

Cependant, l'examen détaillé des résultats montre qu'il existe d'autres effets qui ne sont pas pris en compte par ce modèle. Nous avons tracé sur la figure 10,  $\frac{\delta\rho(T)}{c}$  en fonction de  $\log T$ , normalisé à 1 pour  $T = 4,06$  K pour l'ensemble des échantillons. On observe que la superposition des courbes prévue par l'équation (4-6) n'est acceptable qu'aux faibles concentrations. Il n'est sans doute pas très surprenant qu'un modèle qui néglige les interactions entre les impuretés magnétiques ne donne pas de bons résultats à des températures inférieures ou comparables à la température d'ordre connue. C'est le cas pour nos deux échantillons les plus concentrés. Mais, même aux faibles concentrations, on est sensible à des effets plus subtils. On observe en effet pour ces échantillons (figures 7 et 8) que, pour une température donnée, inférieure à 1 K,  $\frac{\delta\rho}{c}$  augmente avec  $c$  en contradiction avec l'expression (4-6). Cet effet s'explique si on admet que, lorsque  $c$  augmente,  $\delta\rho_1$  est toujours multipliée par la fraction des cobalts isolés  $1 - e^{-cz}$  et de plus, que la courbe est translatée vers les  $T$  inférieurs. C'est-à-dire que le  $T_K$  des isolés décroît quand  $c$  croît. L'étude de la partie logarithmique de  $\frac{\delta\rho}{c}$  à haute température permet de déduire la fraction d'isolés et la modification de leur  $T_K$ . Les variations des courbes sont faibles, elles restent du premier

ordre en  $c$  (figure 8). La pente de la tangente de la partie logarithmique des courbes (figure 7) est proportionnelle à la fraction de cobalts non magnétiques  $\frac{c_i}{c}$  et l'intersection de cette droite avec l'axe des  $x$  caractérise la translation, donc la modification du  $T_K$ . Les quantités  $\frac{c_i}{c} = 1 - \frac{c_m}{c}$  et  $\frac{T_K(c)}{T_K(c=0)}$  ainsi obtenues sont tracées en fonction de  $c$  sur la figure 11. Pour cette gamme de concentrations

$$\frac{c_i}{c} = 1 - cz . \quad (4-10)$$

Les résultats de la figure 11 donnent  $z = 90$  alors que l'analyse en négligeant la variation de  $T_K$  conduisait, pour ces concentrations, à  $z = 50$  (figure 9). Ce résultat ne remet pas en cause les conclusions de l'analyse précédente mais plutôt apporte un complément d'information sur le modèle.

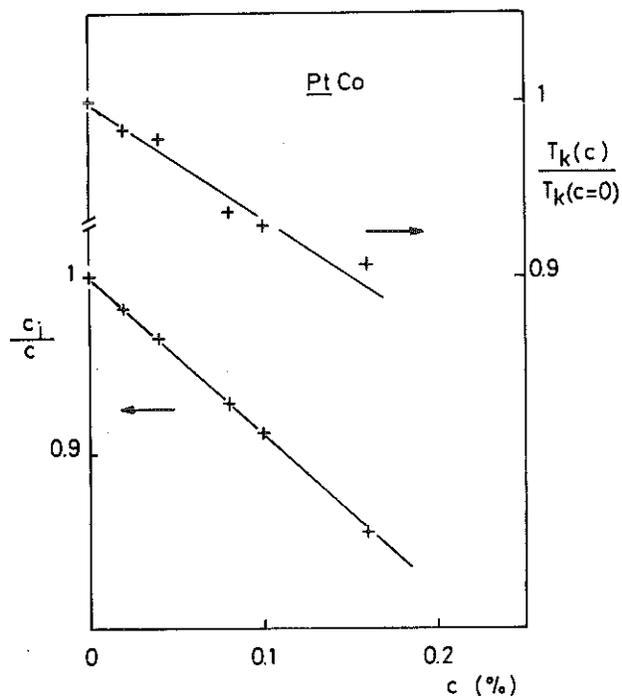


Figure 11

Nous avons mis en évidence une variation du  $T_K$  des impuretés isolées avec la concentration pour les faibles  $c$ . Nous nous limiterons à ce domaine car on ne peut étendre cette analyse à  $c > 0,3 \%$  sans hypothèse supplémentaire (par exemple relation exacte entre  $T_K$  et  $z$ , distribution statistique des  $T_K$  ...) que d'ailleurs, l'incertitude sur les résultats expérimentaux nous interdirait de tester de façon convenable.

### 5 - La résistivité à une impureté

Nous avons, dans le paragraphe précédent, déduit successivement  $\rho_1(T=0)$  et la variation thermique de la résistivité à une impureté  $\delta\rho_1(T)$ . Nous avons porté

$$\rho_1(T) = \rho_1(T=0) + \delta\rho_1(T)$$

en fonction de  $T$ ,  $\log T$  et  $T^2$  pour les plus faibles températures sur la figure 12. On retrouve la variation logarithmique déjà observée à haute température par Shen et al (1969 a). Autour de  $T_{SF} = 1,6$  K, la résistivité varie linéairement avec  $T$  et, très au-dessous de  $T_K$ , elle tend vers une loi en  $T^2$  comme dans le cas du Pd Ni (Schindler and Rice 1967).

En l'absence de théorie réellement satisfaisante qui nous permette d'interpréter la résistivité d'une impureté de transition dans une matrice de Pt et qui donne a priori l'ordre de grandeur de  $T_K$  et le signe de la variation thermique, on se sent autorisé à utiliser le modèle phénoménologique employé avec succès pour l'Au Fe et le Cu Mn. Celui-ci a au moins l'avantage de prévoir le signe et l'ordre de grandeur de la variation totale observée comme l'ont montré Loram et al (1972) non seulement pour le Pt Co, mais pour tous les alliages de Pt et de Pd avec la série des impuretés de transition. Toutefois, dans l'application pratique de l'expression

$$\rho_1(T) = R_o \left[ 1 - \cos \frac{Z\pi}{5} \cos 2\delta_m(T) \right] \quad (5-2)$$

ou encore

$$2\delta_m(T) = \arccos \left[ \frac{1 - \frac{\rho_1(T)}{R_o}}{\cos \frac{Z\pi}{5}} \right], \quad (5-3)$$

nous sommes confronté à un certain nombre de problèmes particuliers.

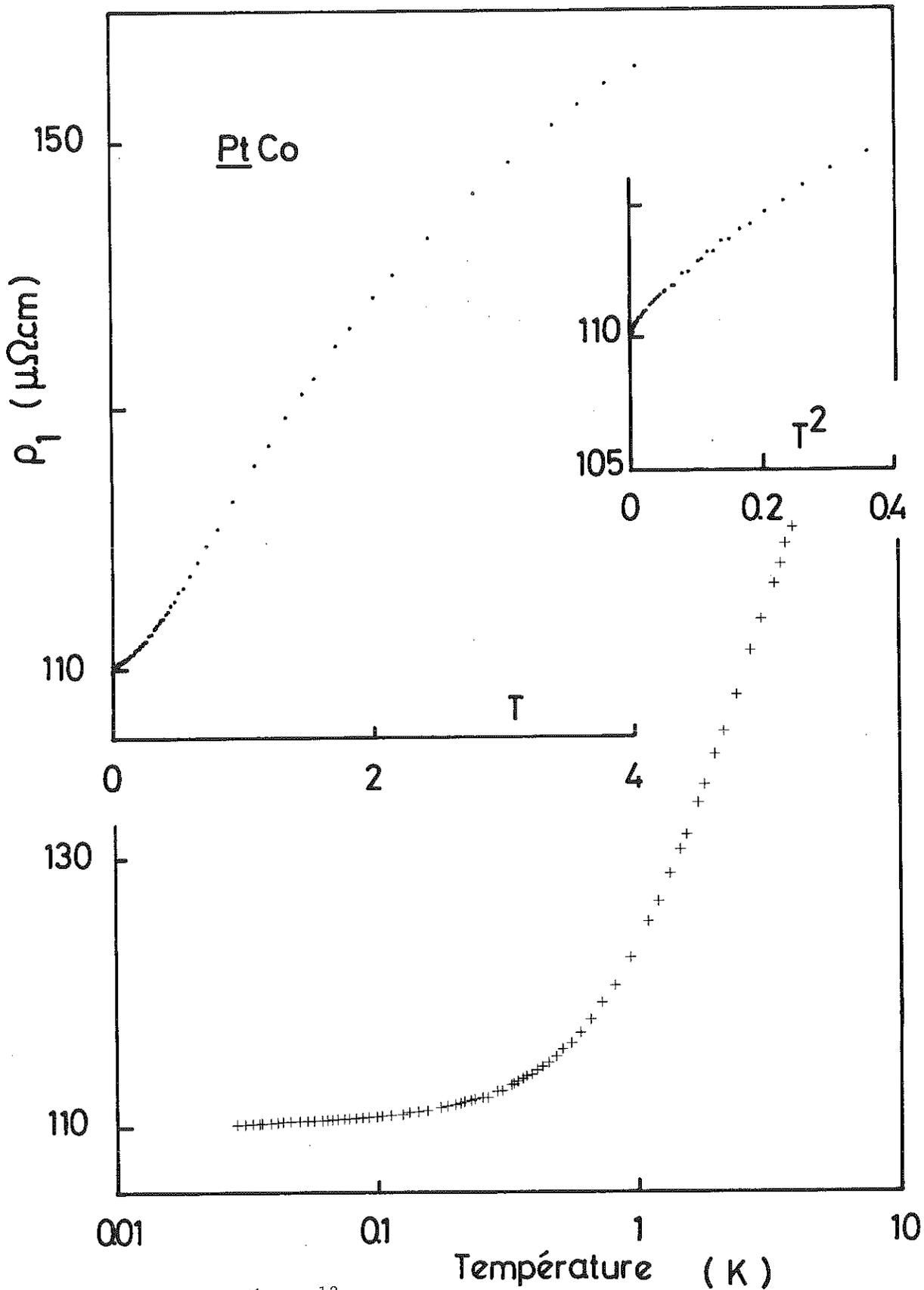


Figure 12

a) La présence de la bande d au niveau de Fermi dans le platine empêche de décrire les électrons de conduction dans une théorie d'électrons libres. L'expression

$$R_o = \frac{5}{2} \frac{4\pi c}{k_F P} \quad (5-4)$$

qui fournit pour l'Au et le Cu le bon résultat n'est plus utilisable et donnerait une valeur bien trop élevée. Loram et al (1972) ont justifié dans le Pt et le Pd des valeurs d'environ  $2,5 \mu\Omega\text{cm}/\%$  de l'ordre de grandeur de celle que nous utiliserons. Cette valeur a aussi été confirmée indépendamment par Génicon et al (1974) à partir de la magnéto-résistance du Pd Ni. En pratique, puisque  $2\delta_m(T=0) = 0$  nous calculerons  $R_o$  à partir de la mesure de  $\rho_1(T=0)$  avec (équat. 5-2)

$$R_o = \frac{\rho_1(T=0)}{1 - \cos \frac{Z\pi}{5}} \quad (5-5)$$

b) On ne peut plus déterminer  $Z$  à partir du tableau de Mendeleev comme pour l'Au et le Cu qui possèdent une bande d pleine. Le cobalt apporte 8 électrons d. Il existe 0,4 trous dans la bande

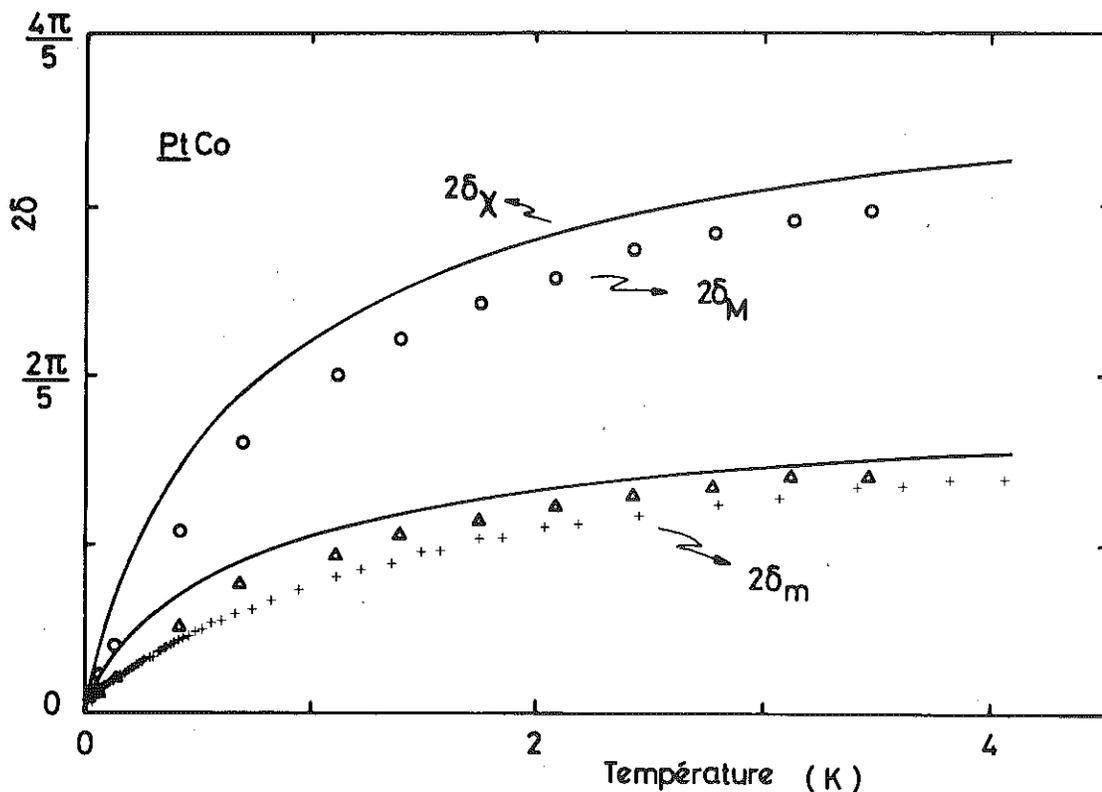


Figure 13

d du platine (Ketterson et al. 1968, Andersen 1970), ce qui donne comme configuration électronique

$$5d^{9,6} 6s^{0,4}$$

et entraîne

$$Z = 1,6 . \quad (5-6)$$

Notons que, si on suppose que la contribution des impuretés magnétiques  $\rho_2$  trouvée plus haut est égale à  $\rho_1(T_F)$ , lorsque l'impureté isolée atteint la limite magnétique (nous discuterons ce point dans le prochain paragraphe) du rapport :

$$\frac{\rho_1(T=0)}{\rho_1(T_F)} = \frac{1 - \cos \frac{Z\pi}{5}}{1 - \cos^2 \frac{Z\pi}{5}} \quad (5-7)$$

on tire avec les valeurs (4-3) et (4-4)

$$Z = 1,2 \pm 0,5. \quad (5-8)$$

Finalement, en utilisant  $Z = 1,6$  et  $\rho_1(T=0) = 110 \mu\Omega\text{cm}$ , on obtient avec (5-5)

$$R_o = 240 \mu\Omega\text{cm} \quad (5-9)$$

en bon accord avec le résultat de Loram et al (1972). Nous avons, avec ces valeurs des paramètres, tracé sur la figure 13,  $2\delta_m(T)$  obtenu avec l'expression (5-3).

Une des forces du modèle phénoménologique réside en ce qu'il permet de relier, à travers une variation unique du déphasage avec la température, diverses grandeurs physiques. Il est donc utile de comparer  $2\delta_m(T)$  obtenue à partir de  $\rho(T)$  à d'autres déterminations. Nous noterons d'abord que  $2\delta_m(T)$  ainsi déduit fournit le déphasage localisé sur le Co. En effet, le moment par impureté  $M_1$  se décompose en un moment localisé sur le Co,  $M_\ell$  et un moment induit sur les 180 sites de Pt voisins  $M_i$

$$M_1 = M_\ell + M_i \quad (5-10)$$

La comparaison des mesures hyperfines et d'aimantation indique que (Flouquet 1973-74)

$$M_i = 1,12 M_\ell \quad (5-11)$$

$M_\ell$  est proportionnel au déphasage  $\delta_\ell$  sur le Co et  $M_i$  à 180 fois le déphasage localisé sur chacun des 180 sites de platine voisins. La résistivité est proportionnelle à  $\sin^2 \delta$ , soit à  $\delta^2$  si le déphasage n'est pas trop grand, les contributions de l'aimantation localisée et induite sont respectivement proportionnelles à  $\delta_\ell^2$  et  $180 \delta_i^2$  en négligeant les diffusions cohérentes. Comme

$$M_\ell \approx M_i$$

$$\text{et} \quad \delta_\ell \approx 180 \delta_i$$

$$180 \delta_i^2 \approx \frac{\delta_\ell^2}{180}$$

La contribution à la résistivité de l'aimantation induite est donc négligeable devant celle localisée sur le cobalt.

Du résultat de Tissier (1977) pour la susceptibilité des isolées

$$\chi_1 = \frac{1,56 \times 10^{-2}}{1,6 + T} \quad (5-12)$$

( $\chi_1$  en uem/g et T en K), on déduit  $\delta_\chi$  tel que

$$\chi_1 = \frac{N_0^2}{N_b} \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} S_{\text{eff}}(T) (S_{\text{eff}}(T)+1) \quad (5-13)$$

$$\text{avec} \quad S_{\text{eff}}(T) = \frac{5}{2\pi} \times 2\delta_\chi(T) \quad (5-14)$$

On constate sur la figure 13 que ce déphasage est en effet beaucoup plus grand que  $2\delta_m(T)$  tiré de  $\rho(T)$ . Par contre  $\frac{2\delta_\chi(T)}{2,12}$  qui donne le déphasage localisé sur le cobalt (équat.(5-11)) est en bien meilleur accord. Pour éliminer la difficulté inhérente à la susceptibilité

pour la définition du carré du spin effectif dont la nature quantique n'est pas évidente et pour lequel on peut utiliser soit  $S^2$  soit  $S(S+1)$ , nous avons aussi tiré un déphasage de la mesure de l'aimantation des isolés  $M_1(H)$ , à très basse température (Tissier 1977). Si on suppose que, lorsque  $\mu_B H \gg k_B T$  le champ  $H$  joue un rôle équivalent à la température  $T^* = \frac{\mu_B H}{k_B}$ , on peut calculer un déphasage  $2\delta_M(T^*)$  tel que

$$M_1 = g\mu_B S_{\text{eff}}(T^*) \quad (5-15)$$

avec 
$$S_{\text{eff}}(T^*) = \frac{5}{2\pi} \times 2\delta_M(T^*) . \quad (5-16)$$

Nous avons tracé  $2\delta_M(T^*)$  ainsi que  $\frac{2\delta_M(T^*)}{2,12}$  sur la figure 13. On obtient, comme nous l'espérons, un meilleur accord avec notre résultat que pour  $\delta_\chi$ .

Nous devons noter, une nouvelle fois, que la force de la démonstration réside en ce que nous avons imposé tous les paramètres par des considérations extérieures au modèle et qu'il s'agit de fait d'un modèle à zéro paramètre.

Remarquons finalement que  $2\delta_m(T)$  tend à haute température vers  $\frac{1,6}{5}\pi$  et que si on définit  $T_K$  par

$$2\delta_m(T_K) = \frac{0,8}{5}\pi \quad (5-17)$$

on trouve une valeur de 1,1 K de l'ordre de  $T_{SF} = 1,6$  K donné par les mesures magnétiques. Cette définition correspond approximativement à la détermination de  $T_K$  habituellement utilisée par les expérimentateurs, pour qui  $T_K$  est la température pour laquelle la résistivité a subi la moitié de sa variation thermique totale. Elle diffère de la définition de Hamann

$$T_K = D_{\text{exp}}\left(\frac{-1}{2J\rho}\right) \quad (5-18)$$

pour laquelle la résistivité vaudrait  $R_0$ . Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

## 6 - Résistivité des impuretés magnétiques

L'analyse qui précède a mis en évidence une contribution des Co magnétiques indépendante de la température, en accord avec l'expression (5-1) pour le cas où les 2 états liés virtuels sont découplés. Dans notre gamme de température, pour  $c < 0,3 \%$ , les groupes d'impuretés qui possèdent un moment magnétique ne sont pas couplés entre eux, alors que, pour les plus fortes concentrations, il existe un ordre ferromagnétique à longue distance. Leur contribution, dans les deux états, bien qu'indépendante de T, doit en valeur absolue être différente (terme de désordre de spin). Cependant, pour les faibles spins, cette différence est faible. On peut d'ailleurs observer sur les résultats de Rao et al. (1975) en particulier sur leur échantillon de 2 %, pour lequel la plupart des Co sont magnétiques, que la diminution de  $\rho$  au-dessous de la température d'ordre est d'environ 5 %, soit de l'ordre de grandeur de la précision sur  $\rho_2$  (équation (4-4)). On peut encore noter sur ces résultats que la résistivité des impuretés magnétiques est analogue à celle du Fe dans le Pd (Williams et al (1969) et Skalski et al (1970)), qui est magnétique aux températures et concentrations usuellement étudiées. On observe pour ce système une résistivité indépendante de T au-dessus de la température d'ordre ferromagnétique et une brusque chute de résistivité juste au-dessous de cette température qui est d'abord proportionnelle à T puis devient en  $T^2$  aux plus basses températures. Nos résultats ainsi que ceux de Rao et al. confirment cette variation dans le cas des Co magnétiques, mais dans notre gamme de concentration, il se superpose une contribution d'isolés, la plupart du temps très largement supérieure.

La température d'ordre  $T_0$  des impuretés magnétiques se caractérise donc par une discontinuité de la dérivée de la résistivité. Nous avons porté sur la figure 15 la température de cette anomalie en fonction de c pour les résultats de Rao et al. et pour nos échantillons de 0,3 et 0,6 %. Nous n'observons pas alors une franche discontinuité, mais seulement une inflexion de  $\rho(T)$  qui vient se confondre avec celle de la contribution des isolés. Nous n'obtenons pour ces échantillons qu'une indication de la transition qui est dans la continuité des résultats pour les plus fortes concentrations. Pour les échantillons plus concentrés,  $T_0$  est supérieure à notre gamme de mesure. Nous avons aussi tracé sur la figure 14 les résultats des

mesures magnétiques de Tissier et Tournier qui reproduisent à un facteur près la variation de la température d'ordre et qui sont en bon accord avec les résultats de résistivité.

Notons enfin que la variation thermique due à l'apparition de l'ordre qui affecte  $\rho_2$  reste toujours faible devant celle du terme à une impureté et ne modifie pas sensiblement les conclusions du paragraphe 4.

### 7 - Les minimums de résistivité

Nous avons observé pour les trois échantillons les plus concentrés (figure 3) une remontée de résistivité à très basse température qui fait apparaître un minimum à la température  $T_{\min}$ . Cette température augmente avec la concentration et comme le montre la figure 15

$$T_{\min} \sim \frac{T_o}{30}$$

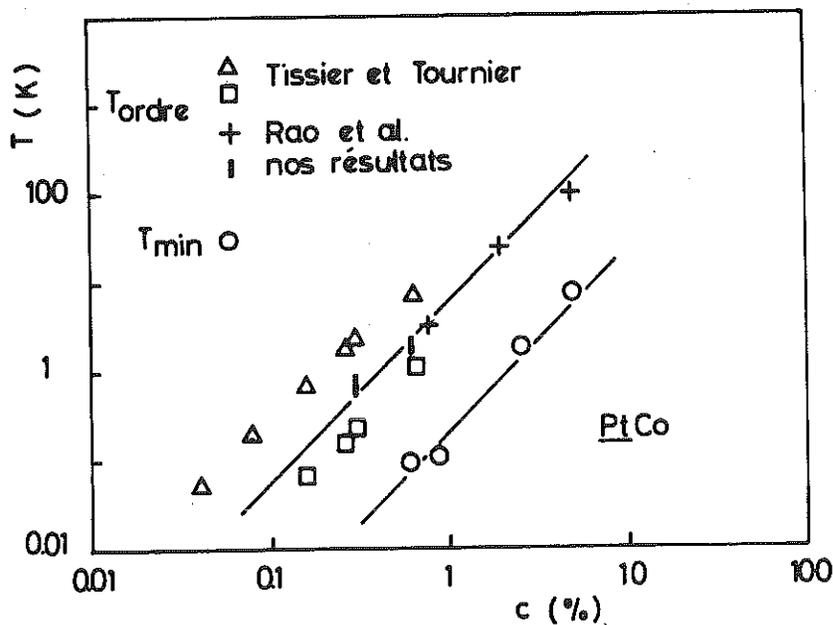


Figure 14

Nous avons vu précédemment des minimums dans ce domaine de température dans les verres de spins AuFe et AuCr qui s'interprètent par une remontée due à des impuretés qui, à cause de la valeur finie du libre parcours moyen, ne se couplent pas au reste des moments et suivent la loi à une impureté. Cette interprétation n'est pas valable pour les PtCo car les résiduelles sont beaucoup plus faibles et les effets de l.p.m peu importants, et d'autre part la dérivée par rapport à T de la loi à une impureté est positive.

Il existe dans la littérature de nombreux systèmes qui présentent des minimums de résistivité à très basse température, d'origines sans doute diverses. L'explication de ce phénomène reste difficile car on connaît peu de mécanismes, à part l'effet Kondo, qui donne une augmentation de  $\rho$  quand T diminue. L'effet d'ordre conduit généralement à un abaissement de  $\rho$  dans l'état ordonné. Il existe cependant une exception pour le PtMn (Sarkissian and Taylor 1974) qui, lorsque l'état verre de spin s'établit, donne un minimum (Rivier 1974). Mais, dans le cas étudié ici, les moments sont fortement couplés ferromagnétiquement et cette explication ne convient pas.

On connaît également le cas du Pd-Ag (Edwards et al. 1970) pour lequel les phonons interagissent sur la densité d'état, ce qui peut conduire dans certains cas (pour un certain domaine de c) à une valeur négative pour  $\frac{d\rho}{dT}$  (Brouers et Brauwers 1975). Cette explication s'étend également à des matériaux amorphes ferromagnétiques (Tangonan 1975). Signalons encore le cas du Pt-Ni (Schindler and Gillespie 1971) pour lequel le désordre est prépondérant. En effet, le recuit qui ordonne métallurgiquement l'alliage équiatomique 50-50 fait disparaître le minimum. Une explication en termes d'effet Kondo sur des amas a été avancée dans ce cas (Béal-Monod 1971).

Ces différents résultats suggèrent diverses directions d'interprétation. Elles ne fournissent cependant pas une explication satisfaisante pour nos résultats sur le Pt Co.

## 8 - Conclusions

L'ensemble de nos mesures sur le Pt Co s'explique bien dans le cadre du modèle développé par Tissier et Tournier. La résistivité se décompose en une contribution de Co isolés qui suit une loi à une impureté et de Co magnétiques. Le magnétisme apparaît sur ces sites par effet de proximité. On observe également, qu'à faible  $c$ , le champ magnétique induit le magnétisme sur certains Co.

L'effet à une impureté se décrit dans un modèle de déphasage dépendant de la température.  $2\delta_m(T)$  est en bon accord avec celui déduit des mesures magnétiques, si on remarque que la résistivité n'est sensible qu'au déphasage localisé sur le cobalt. Le  $T_K$  des impuretés isolées diminue quand la concentration augmente. Ce résultat est à rapprocher du fait qu'un accroissement de la susceptibilité de la matrice se traduit généralement par un abaissement du  $T_K$  de l'impureté. C'est le cas par exemple du Fe dans le Cu et dans le CuNi (Tissier 1977) et des impuretés de transition dans le Pt et le Pd (Gwyn Williams 1976).

Références Chapitre IV

- Ali M., Brewer W.D., Klein E., Bensit A., Flouquet J., Taurian O., and Gallop J.C. (1974), Phys. Rev. B10, 4659.
- Andersen O.K. (1970), Phys. Rev. B2, 883.
- Anderson A.C., Peterson R.E. and Robichaux J.E. (1968), Phys. Rev. Letters 20, 459.
- Béal-Monod M.T. (1971), Solid State Commun. 9, 401.
- Boerstoeel B.M. and Van Baarle C. (1970), J. Appl. Phys. 41, 1079.
- Brouers F. and Brauwers M. (1975), J. Physique Lettres 36, L 17.
- Chouteau G. (1973), Thèse Université de Grenoble.
- Costa-Ribeiro P. (1973), Thèse Université de Grenoble.
- Costa-Ribeiro P., Saint-Paul M. Thoulouze D., and Tournier R. (1974), Proc. LT 13, Vol. 2, p. 520.
- Crangle J. and Scott W.R. (1965), J. Appl. Phys. 36, 921.
- Edwards L.R., Chen C.W. and Legvold S. (1970), Solid State Commun. 8, 1403.
- Ericsson T., Hirvonen M.T., Katila T.E. and Typpi V.K. (1970), Solid State Commun. 8, 765.
- Flouquet J. (1973-74), Ann. Phys. 8, 5.
- Gallop J.C. and Campbell I.A. (1968), Solid State Commun. 6, 831.
- Genicon J.L., Lapierre F. and Souletie J. (1974), Phys. Rev. B10, 3976.
- Graham L.D. and Schreiber D.S. (1966), Phys. Rev. Lett. 17, 650.
- Graham L.D. and Schreiber D.S. (1968), J. Appl. Phys. 39, 963.
- Gwyn Williams and Loram J.W. (1969), J. Phys. Chem. Solids 30, 1827.
- Gwyn Williams, Swallow G.A. and Loram J.W. (1975), Phys. Rev. B11, 344.
- Gwyn Williams (1976), Solid State Commun. 19, 821.
- Ketterson J.B., Windmiller L.R., Hörnfeldt and Mueller F. (1968), Solid State Commun. 6, 851.
- Loram J.W., White R.J., and Grassie A.D.C. (1972), Phys. Rev. B5, 3659.
- Low G.G. and Holden T.M. (1966), Proc. Phys. Soc. 89, 119.
- Rao K.V., Rapp O., Johannesson Ch, Budnick J.I., Burch T.J., and Cannella V. (1975), Proc. AIP Conf. N° 29, p. 346.

- Rivier N. (1974), J. Phys. F : Metal Phys. 4, L 249.
- Sarkissian B.V.B. and Taylor R.H. (1974), J. Phys. F : Metal Phys. 4, L 243.
- Schindler A.I. and Rice M.J. (1967), Phys. Rev. 164, 759.
- Schindler A.I. and Gillespie D.J. (1971), Proc. LT 12, p. 777.
- Shen L., Schreiber D.S. and Arko A.J. (1969 a), Phys. Rev. 179, 512.
- Shen L., Schreiber D.S., and Arko A.J. (1969 b), J. Appl. Phys. 40, 1478.
- Skalski S., Kawatra M.P., Mydosh J.A. and Budnick J.I. (1970), Phys. Rev. B2, 3613.
- Swallow G.A., Gwyn Williams and Grassie A.D.C. (1975), Phys. Rev. B11, 337.
- Souletie J. (1972), J. Low Temp. Phys. 7, 141.
- Souletie J. (1975), J. Phys. F : Metal Phys. 5, 329.
- Tangonan G.L. (1975), Phys. Letters 54A, 307.
- Teixeira J.M. (1974), Thèse Université de Grenoble.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1970), Phys. Rev. Letters 25, 867.
- Tholence J.L. and Tournier R. (1971), J. Physique 32, C1-211.
- Tissier B. (1977), Thèse Université de Grenoble.
- Tissier B. and Tournier R. (1972), Solid State Commun. 11, 895.
- Wheeler J.C.G. (1969), J. Phys. C., Solid State Phys. 2, 135.
- White G.K. and Woods S.B. (1959), Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A251, 273.



C O N C L U S I O N



Nos mesures de résistivité s'étendent sur deux décades de température, dans un domaine où l'on n'est pas gêné par la contribution des phonons. Par contre, les effets des interactions sont importants, même aux faibles concentrations étudiées. Nous avons apporté un soin tout particulier à séparer l'effet à une impureté de l'effet des interactions par une analyse en concentration. Nous avons obtenu ainsi la résistivité à une impureté pour les trois systèmes Cu Mn, Au Fe et Pt Co avec une précision encore jamais atteinte dans la littérature.

#### 1 - Effet à une impureté

Pour expliquer ce terme, la théorie ne fournit des développements analytiques susceptibles d'être comparés aux résultats expérimentaux que pour les limites haute température (Hamann 1967-Fischer 1969) et basse température (Nozières 1974 et 1975). Krishna Murthy et al (1975) ont montré qu'il était possible en principe de calculer certaines grandeurs expérimentales par des méthodes numériques dans toute la région intermédiaire. Mais, même pour le calcul de la susceptibilité qui demande moins d'effort que celui de la résistivité, le temps de calcul devient vite prohibitif quand T décroît. La région qui peut être utilement exploitée ne s'étend guère au-dessous de  $T_K$ .

Les objectifs de ce travail ont été :

- De vérifier qualitativement la validité du développement haute température (loi de Hamann-Fischer), vérification qui, jusqu'à présent, n'avait pas été faite proprement.
- De rechercher un procédé d'interpolation permettant pour la résistivité de coupler les développements hautes et basses températures en utilisant éventuellement les résultats acquis par d'autres méthodes (aimantation - susceptibilité).

#### - Vérification de la loi de Hamann

Les expérimentateurs ont toujours testé la loi de Hamann autour de  $T_K$ , suivant d'ailleurs la suggestion des auteurs qui proposent de l'utiliser jusqu'à  $\sim \frac{T_K}{3}$ . Nous avons montré que la loi de Hamann revenait à utiliser le développement de Abrikosov (1965)

$$J_{\text{eff}}\rho = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}} \quad (1)$$

dans une formule qui allait un peu plus loin que le calcul du premier ordre de Born. L'approximation de Abrikosov cessant d'être valable bien au-dessus de  $T_K$ , où  $J_{\text{eff}}\rho$  diverge, il est clair que la gamme de validité de la formule de Hamann ne saurait s'étendre au-dessous, ou même jusqu'à cette température.

D'autre part, la définition

$$T_K = T_F \exp - \frac{1}{2J\rho} \quad (2)$$

dans la formule de Hamann correspond au moment où la résistivité est égale à la moitié de la section unitaire

$$R_0 = \frac{5}{2} \frac{4\pi}{k_F p} \quad (3)$$

Elle diffère (sauf lorsque  $S = \frac{5}{2}$ ,  $Z = 5$ ) de la définition  $T_{K_{\text{exp}}}$  habituellement utilisée par les expérimentateurs, soit la température pour laquelle la résistivité a atteint la moitié de sa variation thermique totale. Quand  $Z \neq 5$

$$T_{K_{\text{exp}}} \ll T_K$$

et notamment lorsque  $Z < 2,5$  où

$$T_K = T_F \exp \frac{1}{-2J\rho} > T_F .$$

En effet, jusqu'à  $T = T_F$ , la résistivité reste alors inférieure à  $R_0$  comme le montre la figure 12 du chapitre I. Nous avons illustré ce résultat dans le cas de l'Au Fe ( $S = 1,5$ ) pour lequel on trouve  $T_K = 3$  K alors que  $T_{K_{\text{exp}}} = 0,5$  K. Ce point explique certaines discordances obtenues lorsque les valeurs expérimentales sont comparées aux résultats théoriques.

L'utilisation de la loi de Hamann s'est toujours faite dans la littérature autour de  $T_{K_{\text{exp}}} \ll T_K$ , dans une région où cette loi n'est pas valable. L'application abusive dans ce domaine de cette expression conduit à des valeurs erronées pour les paramètres, en

particulier à  $S = 0,5$  au lieu de  $S = \frac{Z}{2}$ . La variation de  $\rho$  avec  $T$  étant peu torturée et l'allure générale étant bien rendue par la loi, on obtient néanmoins un accord numérique satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Mais la mauvaise valeur de  $S$  condamne cette analyse.

Dans le cas du Cu Mn, nos résultats correspondent à une gamme de températures suffisamment hautes par rapport à  $T_K$  et nous avons trouvé avec la bonne valeur théorique pour tous les paramètres, un excellent accord avec la loi de Hamann-Fischer.

#### - Le modèle phénoménologique

Au cours de cette analyse, nous avons utilisé largement le modèle phénoménologique de déphasage dépendant de  $T$ , proposé par Souletie (1972) dont nous avons montré l'équivalence avec la formule de Hamann-Fischer moyennant un simple changement de variable,

$$J\rho = \frac{\text{tg } 2\delta_m}{2\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (4)$$

$\delta_m$  est relié au moment magnétique à  $T = T_F$ . La variation

$$J_{\text{eff}}(T) = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}} \quad (5)$$

qui correspond au développement de Abrikosov introduit une dépendance

$$2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \text{arctg} \frac{\ln T/T_K}{\pi\sqrt{S(S+1)}} \quad (6)$$

bien vérifiée pour le Cu Mn. L'avantage de cette équivalence entre les deux formules est que l'on peut dès lors identifier les paramètres du modèle s-d ( $\delta_v$ ,  $J$ ) à des quantités qui sont connues explicitement dans le modèle de déphasage. La beauté de la chose est que l'on obtient un excellent accord numérique malgré le risque que comporte l'utilisation d'un modèle qui ne comporte plus un seul paramètre ajustable.

Nozières tirant les conséquences du calcul de Wilson souligne que  $J_{\text{eff}}\rho$  (qui semble diverger à  $T_K$  dans la formule d'Abrikosov) va diverger en fait à  $T = 0$ . Le moment de l'impureté est alors (dans un modèle symétrique,  $S = \frac{1}{2}$ ,  $\ell = 0$ ) couplé rigidement à un électron qui a été soustrait de la bande. Le déphasage est alors  $\delta_V = \frac{\pi}{2}$  et la résistivité atteint la section unitaire en accord avec la formulation du modèle phénoménologique. A température finie  $J$  est fini et le singulet devient polarisable : il reste à calculer la réponse du gaz de  $(n-1)$  électrons à l'effet des excitations de l'état singulet. Nozières montre que cette réponse se résume à une interaction répulsive entre électrons de spins opposés. On retrouvera donc ici une différence de phase entre électrons de spins opposés et  $\delta_m$  a bien le même sens qui a été donné dans le modèle phénoménologique.

Il semble donc bien qu'il y ait, tant à haute qu'à basse température, quelques justifications à utiliser le même modèle de moment dépendant de  $T$ . C'est une raison qui peut justifier d'en tenter l'emploi comme formule d'interpolation dans la région du Cross-over. Il reste à rechercher les variations effectives du déphasage et de tester si ce dernier, ainsi défini, conserve son interprétation phénoménologique, celle du moment observé dans une expérience d'aimantation ou de susceptibilité.

C'est ce que nous avons fait avec succès pour l'Au Fe et le Pt Co. Nous n'avons pas imposé la dépendance thermique de  $\delta_m(T)$  suggérée par la formule de Hamann qui conduit à une valeur erronée des coefficients. Nous avons imposé les coefficients théoriques et cherché la dépendance réelle de  $\delta_m(T)$ . Nous avons constaté avec l'Au Fe que  $\delta_m(T)$  dans la région intermédiaire s'extrapole sans discontinuité à haute température vers la forme prévue par Hamann et à basse température est compatible avec la dépendance donnée par Nozières. Dans toute cette gamme, le moment ainsi obtenu est comparable au moment mesuré, car nous avons pu recalculer correctement la susceptibilité mesurée. Dans le cas du Pt Co, malgré les difficultés inhérentes à l'utilisation du modèle avec une matrice de transition et à la présence de moments géants, cette correspondance phénoménologique reste magnifiquement illustrée puisque nous avons bien retrouvé la variation et les ordres de grandeur effectivement observés pour le moment local par les mesures d'aimantations, de

champ hyperfin et de susceptibilité.

L'objection qui est faite le plus habituellement est paradoxalement celle qui nous embarasse le moins ; elle concerne les termes spin flip négligés dans l'approche en déphasages de Blandin et Friedel (1959). Nous noterons qu'au niveau de l'analyse qui a été faite du terme à une impureté elle n'intervient absolument pas. Nous nous sommes servis de l'analyse en déphasages uniquement pour cons-  
tater qu'elle s'identifie formellement à la formule de Hamann qui, elle, tient compte des effets spin flip : nous en avons profité pour identifier certains coefficients qui ne sont plus des paramètres ajustables, mais c'est en fait la formule de Hamann qui a été testée dans notre analyse de Cu Mn. Il resterait à expliquer pourquoi une formule de la forme

$$\rho(T) = R_0(1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m) \quad (7)$$

s'applique toujours et pourquoi le terme spin flip ne semble intervenir qu'au niveau d'un facteur  $\sqrt{S(S+1)}$  qui commande en fait la variation thermique du déphasage effectif (équation 6).

L'objection par contre garde toute sa valeur lorsque le déphasage effectif qui est obtenu est comparé aux ordres de grandeurs mesurés pour le moment tiré de l'aimantation ou de la susceptibilité. On peut penser que, dans les gammes de températures relativement restreintes qui sont utilisées, l'erreur qui est faite n'entraîne pas de différences quantitative ni qualitative telles qu'elles ne puissent être rattrapées par une légère modification d'un coefficient. Cette analyse reste néanmoins extrêmement utile pour l'expérimentateur puisqu'elle permet des prédictions aussi bien sur le signe que sur la grandeur des phénomènes observés qu'aucun autre modèle ne peut lui disputer.

Aux basses températures par contre, Nozières fait état de termes inélastiques (scattering multiple) qui ne sont pas pris en compte et contribueraient, pour une part importante, à la dépendance thermique de la résistivité. Une réponse satisfaisante ne saurait provenir que d'un test direct du modèle de Nozières. Une telle étude nécessiterait d'abord la généralisation du modèle à un cas plus réaliste que le cas considéré ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $l = 0$ ). En particulier, il

faudrait pouvoir s'écarter du cas symétrique qui est en pratique un cas de  $T_K$  très faible pour lequel les problèmes de concentration sont extrêmement épineux. L'alliage Cu Mn donne probablement une image assez bonne du cas symétrique mais, comme nous l'avons vu, nous sommes encore très loin de la limite  $T \ll T_K$ .

Finalement, il reste le problème des matrices de transition. Le modèle phénoménologique s'applique encore de manière satisfaisante permettant, en particulier, de prévoir signe et grandeur des variations observées. Toutefois, il n'existe aucun support théorique pour expliquer, même qualitativement les valeurs faibles obtenues pour  $T_{K_{eff}}$ . Le rôle du renforcement de la matrice semble déterminant. On constate un abaissement du  $T_K$  quand la susceptibilité de la matrice augmente : des matrices nobles au Pt puis au Pd. De la même façon, nous avons constaté un affaiblissement du  $T_K$  du Co dans le Pt quand la matrice de Pt s'enrichit en Co et que, par conséquent, sa susceptibilité augmente.

## 2 - Effet des interactions

Dans le cas du Cu Mn,  $T_K$  est très petit. Nous avons affaire à un verre de spins. Nous disposons d'une théorie (Matho and Béal-Monod) 1972) qui interprète très bien les résultats expérimentaux. Dans le cas de l'Au Fe lorsque la température d'ordre devient de l'ordre de grandeur de  $T_K$ , on a compétition entre l'effet Kondo et l'effet des interactions, il n'existe plus de théorie satisfaisante. Nous avons généralisé le modèle de déphasage dépendant de la température aux effets d'interactions. Nous avons introduit ce déphasage tiré de l'effet à une impureté dans l'expression de l'interaction entre 2 moments (Caroli 1967) et l'interaction ainsi modifiée dans la théorie de Matho et Béal Monod. Nous avons pu ainsi interpréter correctement nos résultats et, en particulier, la disparition du maximum de  $\rho$  pour les faibles concentrations. Ceci nous permet aussi de justifier le modèle utilisé au laboratoire pour interpréter les mesures magnétiques et qui suppose la coexistence au-dessous de  $T_K$  d'impuretés non magnétiques qui obéissent à la loi à l'impureté et de paires en nombre fixe présentant un comportement magnétique jusqu'aux plus basses températures. C'est cette analyse que nous avons appliquée au

Pt Co, dans lequel on a séparé une contribution de cobalts isolés et de cobalts magnétiques. Nous avons encore observé très au-dessous de la température d'ordre une variation en  $T^2$  de la résistivité des verres de spins (Cu Mn, Au Fe, Au Mn) qui, pour l'instant reste inexpliquée.

Nous avons montré qu'une limitation brutale du libre parcours moyen pouvait, entre autres effets, permettre d'expliquer la présence, dans un verre de spins très au-dessous de la température d'ordre, de sites en champ moléculaire très faible qui présenteraient un effet Kondo. Cette interprétation, qui paraît pouvoir s'appliquer aux remontées de résistivité observées au-dessous de  $T_{\text{ordre}}$  dans des alliages Au Fe très concentrés ou de grande résistivité résiduelle, ne paraît pas en première analyse pouvoir s'appliquer aux remontées observées dans l'alliage Pt Co.

Références

- Abrikosov A.A. (1965), Physics 2, 21.
- Caroli B. (1967), J. Phys. Chem. Solids 28, 1427.
- Fischer K. (1969), Z. Physik 225, 444.
- Hamann D.R. (1967), Phys. Rev. 158, 570.
- Krishna-Murthy H.R., Wilson K.G. and Wilkins J.W. (1975), Proc. LT 14, Vol. 3, p. 310.
- Matho K. and Béal-Monod M.T. (1972), Phys. Rev. B5, 1899.
- Nozières P. (1974), J. Low Temp. Phys. 17, 31.
- Nozières P. (1975), Proc. LT 14, Vol. 5, p. 339.
- Souletie J. (1972), J. Low Temp. Phys. 7, 141.

*Reprinted from*

*SOLID STATE COMMUNICATIONS*

*Vol. 9, No. 10, pp. 701-703*

DISAPPEARANCE OF INTERACTION EFFECTS IN  
DILUTE GOLD-IRON ALLOYS

O. LABORDE AND P. RADHAKRISHNA

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,  
C.N.R.S. - Cedex 166 - Avenue des Martyrs - Grenoble  
France

PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK · LONDON · PARIS



## DISAPPEARANCE OF INTERACTION EFFECTS IN DILUTE GOLD-IRON ALLOYS

O. Laborde and P. Radhakrishna

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures.  
C.N.R.S. – Cedex 166 – Avenue des Martyrs – Grenoble, France

(Received 4 February 1971 by E.F. Bertaut)

The disappearance of impurity interaction effects which are responsible for a resistivity maximum in dilute alloys of iron in gold is studied by measurements of the resistivity at low temperatures and concentrations. The results are compared with susceptibility data.

DILUTE alloys of iron in gold and manganese in copper display most of the temperature-dependent properties now recognized as typical of impurities described in terms of virtual bound states, possessing well-defined magnetic moments and interacting through long range oscillations of the RKKY type (references 1 and 2).

The susceptibility follows a Curie-Weiss law, the resistivity has a minimum and a dependence on  $\log T$  at lower temperatures. Below a characteristic ordering temperature  $T_1$ , defined by a susceptibility maximum, the susceptibility is independent of concentration  $c$ . The specific heat has the same behaviour below a similarly defined ordering temperature  $T_2$ . In a certain range of concentration, the resistivity exhibits a maximum at a temperature  $T_{\max}$  proportional to  $c$ . These three temperatures do not differ by a large factor.

As far as studies of the gradual transition to a non-magnetic state below the Kondo temperature  $T_K$ , were concerned, it was already realized in 1967 that this alloy has distinct advantages over similar systems such as  $\text{Cu-Fe}$ , in which there are difficulties connected with the metallurgy and interpretation (reference 3).

For the first time, therefore, the disappearance

of the magnetic moments in this alloy was shown at low temperatures (50 mK) by the observation that the initial susceptibility no longer remained independent of  $c$ , tending to diminish at concentrations below 1000 ppm (reference 4). The analogous behaviour of the other candidate for such studies,  $\text{Cu-Mn}$ , has been recently demonstrated by Hirschkoﬀ *et al.* (reference 5).

When the ordering temperature, at low enough concentrations, becomes lower than the Kondo temperature, accepted to be less than 0.5 K for  $\text{Au-Fe}$ , the susceptibility and the specific heat tend to an approximately linear relationship with the concentration, indicating effects due to single impurities.

The study of the  $\text{Au-Fe}$  system has been continued by measuring the resistivity and the susceptibility of more dilute alloys fulfilling these conditions. The initial susceptibility is measured in low fields (in which the magnetization is proportional to the susceptibility) by the extraction of the sample cooled by adiabatic demagnetization (reference 6). The ordering temperatures  $T_1$  for some of these alloys are shown in Fig. 2 (Tholence, unpublished).

We have measured the resistivity of dilute  $\text{Au-Fe}$  alloys of concentrations ranging from

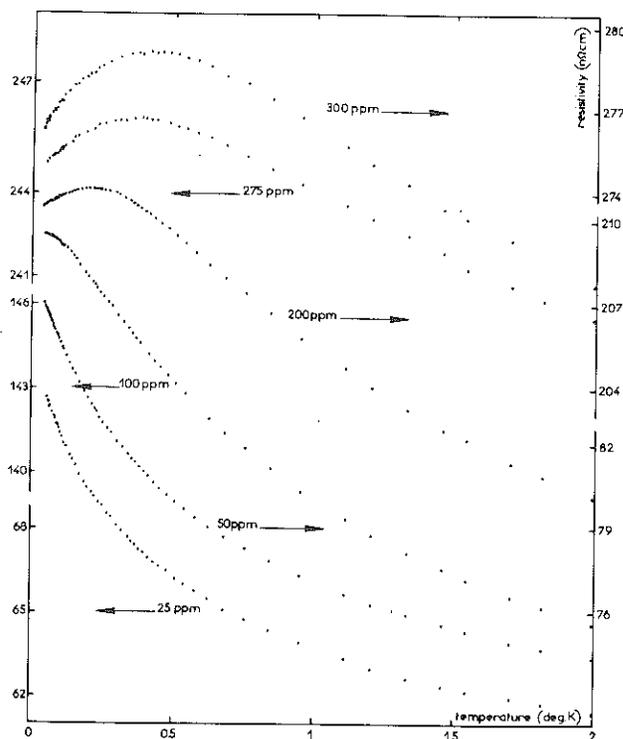


FIG. 1. Resistivity ( $n\Omega \cdot \text{cm}$ ) against temperature ( $^{\circ}\text{K}$ ) of dilute Au-Fe alloys. The nominal concentrations of Fe in ppm are noted near the corresponding curve.

25 ppm to 300 ppm at temperatures between 36 mK and 2 K. We have used a  $\text{He}^3$ - $\text{He}^4$  dilution apparatus constructed by Bon Mardion and Lacaze (in 1967) and an a.c. method capable of an accuracy of better than  $10^{-4}$ . Typical results are shown in Fig. 1, while in Fig. 2,  $T_{\text{max}}$ , the temperature of the resistivity maximum, is plotted as a function of nominal concentrations.

At concentrations below 300 ppm,  $T_{\text{max}}$  is no longer proportional to  $c$  but deviates to lower values. The decrease is strikingly illustrated by the fact that the experimental results of Garbarino (reference 7), who showed that  $T_{\text{max}}$  is approximately equal to  $24 \times 10^{-4} c$  (where  $c$  is in ppm) for  $c > 300$  ppm, would give an extrapolated value

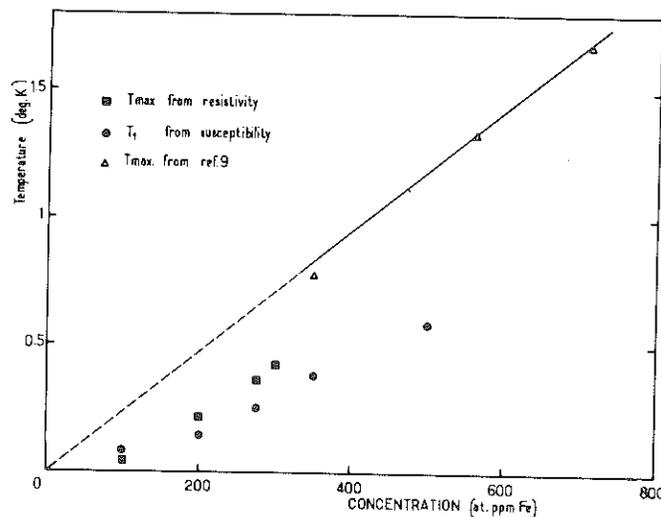


FIG. 2. Temperatures ( $T_{\text{max}}$  and  $T_1$ ) indicating onset of interaction effects for dilute Au-Fe alloys against nominal concentrations of iron.  $T_{\text{max}}$  for 100 ppm is an estimated upper limit.

of about 0.24 K for  $T_{\text{max}}$  at  $c = 100$  ppm, as contrasted with our observed value of 40 mK.

The theoretical treatment of the resistivity maximum in such alloys has so far made use of the molecular field approximation, resulting in a  $T_{\text{max}}$  proportional to  $c$ .

Recently, Béal-Monod and Matho (reference 8) investigated directly the scattering properties of pairs of stable moments under the influence of their RKKY interaction. They argue that this pair approximation is sufficient to explain the maximum in a dilute alloy and, with stable moments, also obtain  $T_{\text{max}} \propto c$ . An interpretation of our experiments in the light of these ideas applied to the case of vanishing moments and  $T_{\text{max}} < T_K$  is in preparation.

*Acknowledgements* – We wish to thank Drs. R. Tournier and J. Souletie for very useful discussions, Dr. O. Béthoux for the alloys, and Prof. B. Dreyfus for his valuable interest and encouragement.

## REFERENCES

1. FRIEDEL J., *J. Phys. Rad.* **23**, 692 (1962).
2. BLANDIN A., thesis, Paris (1961).
3. RIDOUT M.S., CRANSHAW T.E. and JOHNSON C.E., *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964* (Inst. of Physics and the Phys. Soc.) 214 (1965).
4. DREYFUS B., SOULETIE J., THOLENCE J.L. and TOURNIER R., *J. appl. Phys.* **39**, 846 (1968).
5. HIRSCHKOFF E.C., SYMKO O.G. and WHEATLEY J.C., *Phys. Lett.* **33 A**, 19 (1970).
6. THOLENCE J.L. and TOURNIER R., *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Grenoble, 1970* (to be published in *J. Phys.*).
7. GARBARINO P.L., thesis, U. of Connecticut (1969).
8. BEAL-MONOD M.T. and MATHO K., *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Grenoble, 1970* (to be published in *J. Phys.*).
9. FORD P.J., WHALL T.E. and LORAM J.W., *Phys. Rev. B*, **2**, 1547 (1970).

Nous avons étudié la disparition des effets d'interaction entre impuretés dans les alliages dilués de fer dans l'or, à l'aide de mesures de résistivité à basse température et à faibles concentrations. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en susceptibilité.



## ELECTRICAL RESISTIVITY OF A RHODIUM - 0.5% IRON ALLOY

O. LABORDE and P. RADHAKRISHNA

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,  
C.N.R.S. - Avenue des Martyrs, Cédex 166, 38, Grenoble-Gare, France*

Received 28 September 1971

The resistivity of Rh - 0.5% Fe has been measured down to 35 mK. The results are discussed in terms of the theory of localized spin fluctuations.

The magnetic and transport properties of Rh-Fe alloys deviate strongly from those expected on the basis of a model of localized moments. The electrical resistivity followed a linear law between 0.4 K and 3 K [1]. Susceptibility measurements on the bulk material [2] and on the impurities by the Mossbauer effect [3] showed departures from the Curie law.

Recently the model of localized spin fluctuations first applied by Lederer and Mills to Pd-Ni has been extended to such alloys by Kaiser and Doniach [4] who studied its validity at higher temperatures. In this model, the conduction electrons are scattered inelastically from time dependent fluctuations of spin density at the nearly magnetic impurities, such as Fe in Rh, for which the local enhancement factor is considered to be larger than 100.

We have extended the temperature range of the measurement of the resistivity of a Rh-0.5% Fe alloy wire, supplied by Johnson Matthey, down to 35 mK. A sensitive ac method capable of a relative accuracy of better than  $10^{-4}$  was used in conjunction with a dilution refrigerator constructed by Bon-Mardion and Lacaze.

Special attention was paid to the possibility of errors due to heating. The results for an alloy in which the resistivity decreases monotonically at low temperatures, Au-1000 ppm Fe, are also included for comparison. An unannealed specimen of Rh-0.5% Fe gave the same temperature dependence for the magnetic contribution to the resistivity as in the case of the annealed wire.

Fig. 1 depicts the variation of the resistivity of the alloy as a function of temperature  $T$ , and fig. 2, as a function of  $T^2$ . The  $T^2$  variation at the lower temperatures is visible.

At the outset, it is perhaps useful to stress an important reservation which applies to the comparison of our results with the theoretical work

of Kaiser and Doniach. It is difficult to assess the rôle of interaction effects and, in particular, the contribution of pairs of impurity atoms to the resistivity. The discussion of Murani and Coles [5] however, which is confirmed by Mössbauer work [6], seems to indicate that such effects are not very pronounced in alloys of Rh with less than 1% of iron.

Kaiser and Doniach have obtained a universal curve for the resistivity which tends to a linear law at high temperatures and a quadratic one at lower temperatures. Expressions for the resistivity in the latter region and for its slope in the former are obtained in terms of  $k_B T_S$ , the energy of the peak in the local spin fluctuation excitation spectrum. From our measurements we calculate  $T_S$  to be 0.5 K and the energy of the peak is at 0.043 MeV. A part of theoretical curve is also shown in fig. 1 as a continuous line.

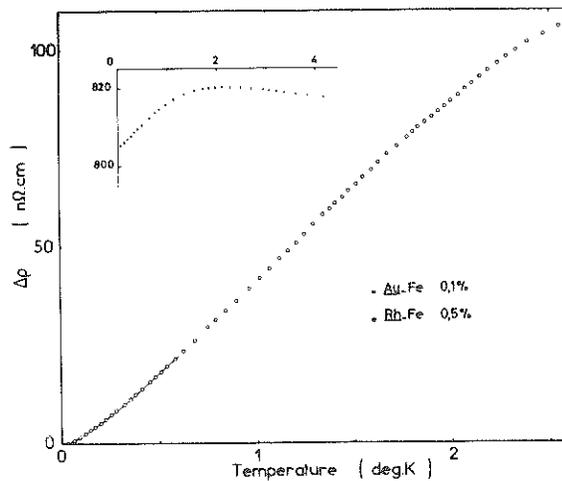


Fig. 1.

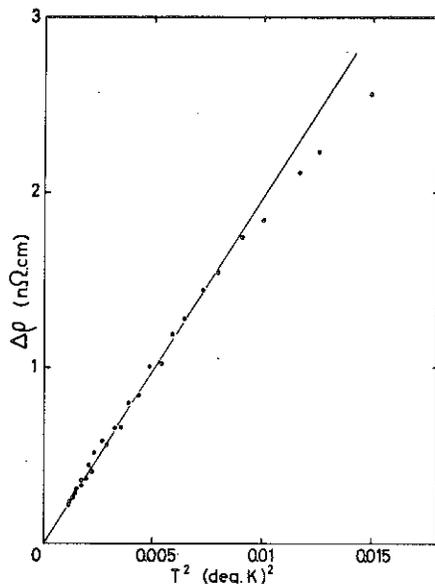


Fig. 2.

The agreement obtained supports the validity of the Lederer-Mills model even in cases in which the local enhancement is very large. The fact that  $T_s$  calculated from measurements on the Rh Co data agrees fairly well with our

measurements makes it probable that the coupling constant between paramagnons and conduction electrons is the same for dilute alloys of cobalt or iron in rhodium.

Recently the resistivity of an alloy of rhodium with 1% of iron has been measured and the conclusions differ from ours [7].

The effect of the interactions on the resistivity is being studied theoretically. At sufficiently low temperatures, a  $T^2$  term is always expected, the coefficient of which is under investigation [8].

We wish to thank Drs. R. Tournier, J. Souletie, P. Lederer and K. Fischer for useful discussions.

#### References

- [1] B.R. Coles, Phys. Letters 8 (1964) 243.
- [2] G.S. Knapp, J. App. Phys. 38 (1967) 1267.
- [3] T.A. Kitchens, W.A. Steyert, R.D. Taylor, Phys. Rev. 138 (1965) A467.
- [4] A.B. Kaiser and S. Doniach, Intern. J. Magnetism 1 (1970) 11.
- [5] A.P. Murani, B.R. Coles, J. Phys. C: Metal Phys. Suppl. no 2 (1970) S159.
- [6] B. Window, G. Longworth, C.E. Johnson, J. Phys. C Solid State Phys. 3 (1970) 2156.
- [7] N.F. Oliveira Jr., S. Foner, Phys. Letters 34A (1971) 15.
- [8] K. Fischer, private communication.

\* \* \* \* \*

## Interaction effects in copper–manganese alloys at low temperatures

O Laborde† and P Radhakrishna‡

† Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex, France

‡ Institut Max Von Laue–Paul Langevin, BP 156, 38042 Grenoble Cedex, France

Received 16 March 1973, in final form 13 April 1973

**Abstract.** The results of resistivity measurements on CuMn alloys from 10 ppm to 1% between 30 mK and 4 K are presented. They show the important rôle played by interactions between the manganese impurities even at extremely low concentrations. An anomalous variation of the resistivity at low values of  $(T/c)$  has been observed. Several possible explanations for this behaviour are suggested.

### 1. Introduction

We have carried out systematic measurements of the resistivity of copper–manganese alloys over a concentration range from 10 ppm to 1% of manganese and a range of temperature from 30 mK to 4 K, where disturbing effects from phonons and deviations from Matthiessen's law are nonexistent.

Dilute alloys of manganese in copper have been studied experimentally and theoretically for several years as the prototype of an impurity bearing a well defined magnetic moment dissolved in a noble metal.

The interaction of these magnetic moments with the conduction electrons of the matrix is well described by the *s*–*d* model (Fischer 1970) and that between impurity moments is of the oscillatory RKKY type (Careaga *et al* 1967).

Previous resistivity measurements on this system have usually dealt with higher concentrations of manganese and are rather scattered (Schmitt and Jacobs 1957, Domenicali and Christenson 1961, Kjekshus and Pearson 1962, Nakamura and Kinoshita 1969). Magnetization measurements for dilute CuMn alloys at very low temperatures (Manhès 1971, Hirschhoff *et al* 1971) have shown the importance of interaction effects between impurities and lead to a value of a few mK for the Kondo temperature.

### 2. Experimental procedure

An AC method giving a relative precision of better than  $10^{-4}$  in resistivity was used in conjunction with a dilution refrigerator.

The samples were prepared by dilution of a master alloy with pure copper, melted

in a high frequency furnace in vacuo (Bethoux *et al* 1970). The ingots are then drawn into wire of 0.3 mm diameter. Special attention was paid to the conditions of annealing; the lowest residual resistivities were obtained by treatment at 550°C for four hours in vacuo. It was checked that this procedure did not cause any contamination by other impurities, nor a reduction in the manganese content. The resistivity of a copper sample treated in the same way, was found to be 1.310 nΩ cm with no detectable variation between 0.15 K and 4 K. Furthermore, measurements of the resistivity of the 200 ppm Mn sample before and after annealing led to the same results, except for a large temperature independent part due to hardworking. The residual resistivities, after annealing, for the more dilute samples are plotted as a function of the concentration of manganese in figure 1. The results cited in the literature are also depicted for comparison. The concentrations were obtained by absorption spectrometry on the initial ingot. The nominal values are quoted in the text and the corresponding analysed values are given in table 1.

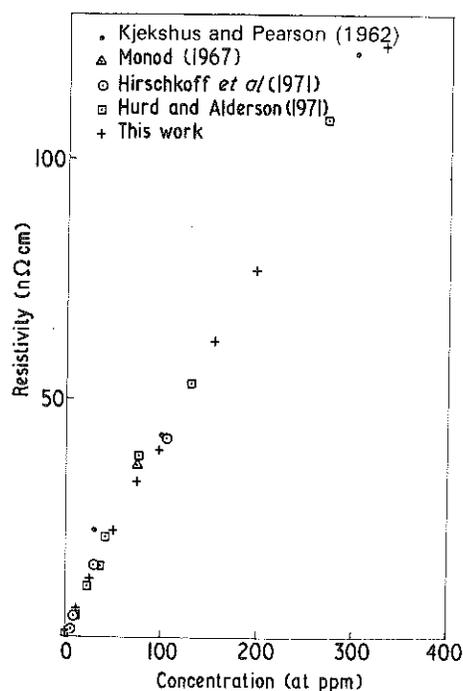


Figure 1. Resistivity at 4.2 K plotted against concentration.

Table 1.

Nominal concentration (atomic ppm of Mn)	10	25	50	75	100	150	200	350	750	1000	10000
Analysed concentration (atomic ppm of Mn)	10.5	25.3	47.8	73	95.5	154.5	197	328	664	956	9000

3. Results and discussion

The results of our measurements are shown in figures 2, 3 and 4.

The general behaviour of the resistivity is clearly seen in figure 2, where it is plotted as a function of the temperature  $T$ , for alloys containing up to 1000 ppm of manganese. If we plot the magnetic contribution divided by the concentration against  $\lg(T/c)$  for all the alloys, as in figure 3, a most interesting difference is observed as the concentration increases, presumably due to interactions between impurities. The anomalous behaviour of samples of high concentration at very low temperatures is depicted in figure 4 in

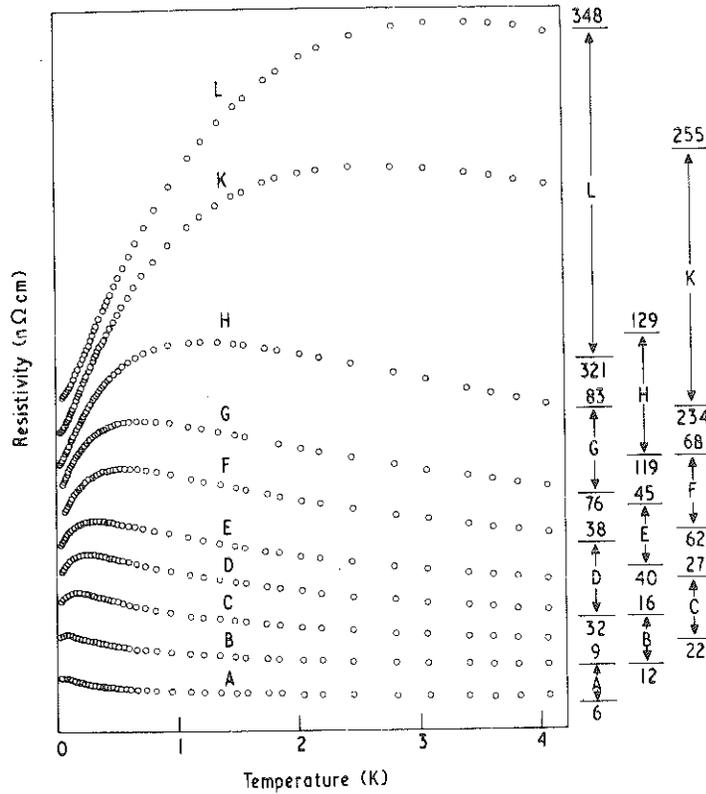


Figure 2. Resistivity plotted against temperature for A 10, B 25, C 50, D 75, E 100, F 150, 200, H 350, K 750 and L 1000 ppm Mn.

which the resistivity divided by the concentration is plotted as a function of  $T/c$  for the four highest concentrations we have studied. It should be noted that arbitrary vertical translations of the curves have been performed, in the interests of clarity.

3.1. One impurity effects

At the lower concentrations and at relatively higher temperatures, we have observed a clear logarithmic contribution proportional to the concentration, rising with falling temperature, attributed to single isolated impurities. This contribution can be derived on the basis of the s-d model.

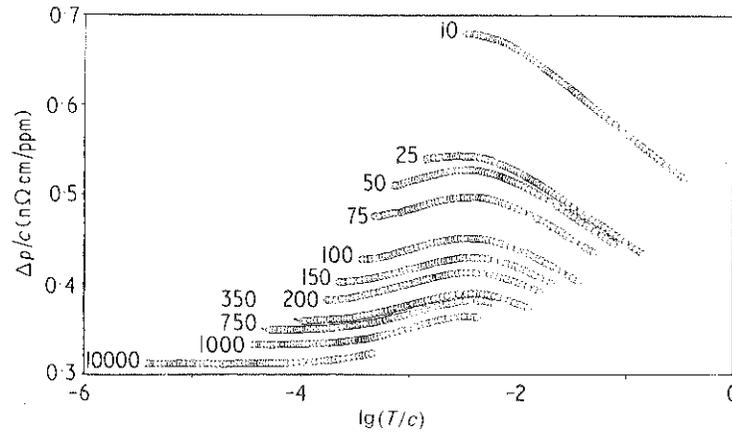


Figure 3.  $\Delta\rho/c$  plotted against  $\lg(T/c)$  where  $\Delta\rho = \rho_{\text{alloy}} - \rho_{\text{Cu}}$ ; nominal concentrations in ppm are marked on each curve.

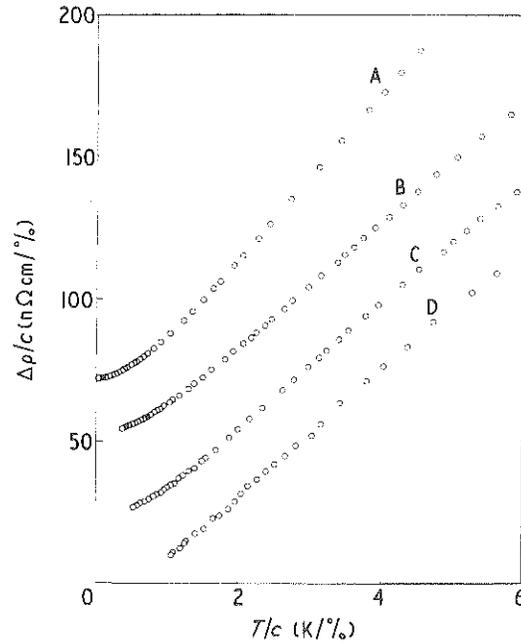


Figure 4.  $(\Delta\rho/c)$  plotted against  $(T/c)$  where  $\Delta\rho = \rho_{\text{alloy}} - \rho_{\text{arbitrary}}$  for A 1%, B 0.1%, 750 ppm and D 350 ppm Mn.

The departure from this single impurity effect caused by a rise in concentration is shown in figure 5 by plotting the absolute value of  $d\rho/d(\lg T)$  at 4 K against the concentration for eight dilute alloys. A similar effect is observed for AuFe alloys but, in that case, the departure from linearity appears to occur at a slightly higher concentration. (Ford *et al* 1970, Lapierre 1971).

The additional residual resistivity obtained for the 10 ppm alloy at the lowest temperatures in our range is about 0.7 nΩ cm/ppm. The extreme limits of this contribution

obtained from scattering theory (Friedel 1958) for the split and unsplit virtual bound states of manganese in copper are respectively 0.33 and 1.72 n $\Omega$  cm/ppm (Souletie 1972). The increase over the magnetic limit, obtained experimentally, must be connected with the approach of the Kondo temperature.

An approximate value of  $T_K$  obtained by extrapolation of this increase is in agreement with the value obtained from susceptibility measurements.

These single impurity effects are suppressed, at lower temperatures, even in the most dilute alloys.

### 3.2. Interaction effects

A well known effect of the interaction between impurities which is apparent in our results is the suppression of the logarithmic term on lowering the temperature and the occurrence of a maximum at a temperature  $T_{\max}$  proportional to the concentration (see figure 5). Below this maximum, the resistivity became a linear function of the temperature with a slope independent of concentration as shown in figure 2.

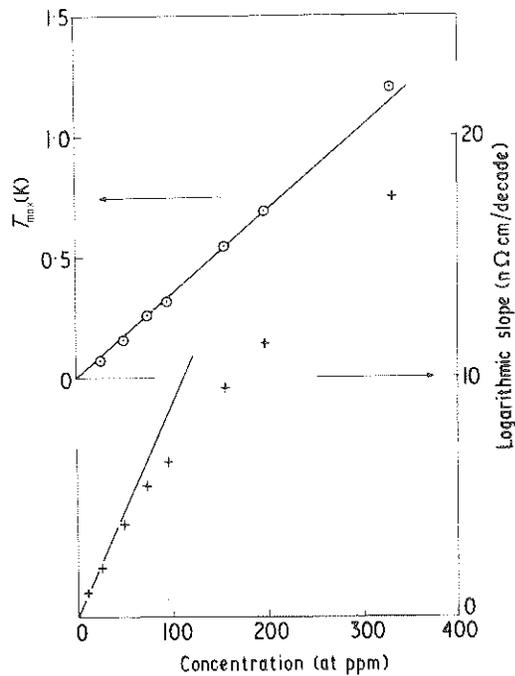


Figure 5.  $T_{\max}$  and the absolute value of  $(d\rho/d \lg T)$  at 4 K plotted against concentration.

These results are well understood in the framework of a molecular field theory (Béal-Monod 1971 and references cited therein). Interesting scaling laws can be deduced for physical quantities from the functional dependence of the RKKY interaction on  $r^{-3}$ , where  $r$  is the distance between impurities (Souletie and Tournier 1969).

It has also been shown (Matho and Béal Monod 1972) that the magnetic resistivity

due to alloying may take the simple form

$$\Delta \rho = cF_1 \left( \frac{c}{T} \right) F_2(\ln T)$$

where  $F_1(0)F_2(\ln T)$  accounts for single impurity behaviour. Some information concerning  $F_1$  is available from figure 3. We note that all our curves for the different samples are systematically arranged in a definite sequence on varying the concentration. From this fact, we deduce a monotonic dependence of  $F_1$  on  $(c/T)$  in our range of investigation. If single impurity effects, which are proportional to the concentration, predominate, these curves would be similar except for a horizontal shift. In practice only the high temperature parts of the curves for the dilute alloys can be thus made to coincide.

In the limit, at higher temperatures, all these curves are expected to tend to the paramagnetic value of  $0.33 \text{ n}\Omega \text{ cm/ppm}$ . This trend is not yet visible in our results.

It can be seen from the curves in figure 3 that the extrapolated limit of the resistivity at  $T = 0$  will not be proportional to the concentration. This result implies a deviation from the expected random configuration of the identical moments frozen at  $T = 0$ , and is perhaps linked to the anomalous behaviour observed for more concentrated alloys.

### 3.3. Low temperature anomaly

The experimental facts concerning this unexpected behaviour are summarized in figure 4. Over a large region, these curves can be made to superpose merely by vertical translations, indicating a functional dependence of the form  $(\rho/c) = f(T/c) + A(c)$ . Below  $(T/c) = 1.8 \text{ K}/\%$ , the resistivity is no longer a linear function of temperature. For the smallest values of  $T/c$  it varies as  $T^2$ . For instance, the resistivity  $\rho$  of the 1% Mn alloy below  $0.25 \text{ K}$  is given in  $\text{n}\Omega \text{ cm}$  by

$$\rho = 2800.85 + 22.8T^2$$

where  $T$  is in kelvin.

Beck and Chakrabarti (1973) have observed a similar change in the slope of the linear part of the resistivity in copper alloys containing 13% and 16.7% of manganese. In such concentrated spin glasses (Beck 1971) the effects of magnetic clusters are expected to be of importance.

Mydosh and Ford (1973) have also noted a similar deviation in concentrated AuFe, displaying an initial dependence on  $T^{3/2}$ , attributed by them to spin wave excitations localized in clusters.

Several explanations for our results are possible. Such an effect could arise from the presence of long range order. No evidence for this type of order has, however, been observed in direct neutron diffraction experiments on CuMn of more than 3% Mn (Wells and Smith 1971).

In contrast, however, Mössbauer experiments (Window 1969) are analyzed in terms of long range ferromagnetism, while Miyako *et al* (1969) postulated long range anti-ferromagnetism to account for their electron spin resonance results.

Wells and Smith (1971) have pointed out that when the spin-spin relaxation time becomes sufficiently long, at low temperatures, although the time average of the internal field is zero, its fluctuations are probably sufficiently long lived to give the effect of long range order for sampling times of less than  $10^{-8} \text{ s}$ , which are associated with these techniques. If this kind of time dependent correlations exist, they should be observed even more strongly in resistivity.

From another point of view, Riess and Ron (1971) have discussed the effect of a

finite relaxation time of the impurity spin, represented by a broadening of the states of the localized moment, on the resistivity. They show that, at very low temperatures, when  $T$  becomes small compared to the width of the density of states, inelastic scattering of the conduction electron plays a predominant role giving rise to a  $T^2$  term in the resistivity.

An explanation has also been proposed by Tournier (1973). He suggests that in alloys like CuMn, AuFe and CuFe, well below the ordering temperatures, large positive or negative deviations of the electronic density may occur at some sites, thus affecting the density of states and changing the Kondo temperature of the impurity located there. At very low temperatures, the presence of such sites which do not bear a stable magnetic moment may cause a reduction in the slope of the resistivity curve as observed in CuMn.

If the anomalies at the lowest temperatures are related to a breakdown of the simple molecular field model, interesting scaling laws for the relevant critical values of  $(T/c)$  are expected to hold for different alloy systems (M T Béal-Monod, private communication).

In conclusion we have shown that resistivity measurements can be used as a sensitive method of studying impurity interactions in the CuMn system, but further work in this field, both experimental and theoretical, is clearly necessary.

### Acknowledgments

We wish to thank Drs R F Tournier, M T Béal-Monod, J Souletie and K Matho for fruitful discussions and Melle Lapiere for valuable help during the experiments.

### References

- Béal-Monod M T 1971 *Solid St. Commun.* **9** 1443–8  
 Beck P A 1971 *Metall. Trans.* **2** 2015–24  
 Beck P A and Chakrabarti D J 1973 *Amorphous Magnetism* ed H O Hooper and A M de Graaf (New York: Plenum) pp 273  
 Bethoux O, Cornut B and Ferrari M 1970 *Rev. Phys. Appl.* **5** 865–7  
 Careaga J A, Dreyfus B, Tournier R and Weil L 1967 *Proc. 10th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Moscow* vol 4 pp 284–9  
 Domenicali C A and Christenson E L 1961 *J. appl. Phys.* **32** 2450–6  
 Fischer K 1970 *Springer Tracts in Modern Physics* vol 54 pp 1–76  
 Ford P J, Whall T E and Loram J W 1970 *Phys. Rev. B* **2** 1547–53  
 Friedel J 1958 *Nuovo Cim. Suppl.* **7** 287–311  
 Hirschkoﬀ E C, Symko O G and Wheatley J C 1971 *J. low temp. Phys.* **5** 155–76  
 Hurd C M and Alderson J E A 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1088–94  
 Kjekshus A and Pearson W B 1962 *Can. J. Phys.* **40** 98–112  
 Lapiere F 1971 *Thèse de 3ème Cycle*, Grenoble  
 Manhès B 1971 *Thèse* Grenoble  
 Matho K and Béal-Monod M T 1972 *Phys. Rev. B* **5** 1899–914  
 Miyako Y, Watanabe T and Watanabe M 1969 *Phys. Rev.* **182** 495–7  
 Monod P 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 113–7  
 Mydosh J A and Ford P J 1973 *Amorphous Magnetism* ed H O Hooper and A M de Graaf (New York: Plenum) pp 237  
 Nakamura A and Kinoshita N 1969 *J. Phys. Soc. Japan* **27** 282–7  
 Riess I and Ron A 1971 *Phys. Rev. B* **4** 4099–102  
 Schmitt R W and Jacobs I S 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 324–37  
 Souletie J 1972 *J. low temp. Phys.* **7** 141–56  
 Souletie J and Tournier R 1969 *J. low temp. Phys.* **1** 95–108  
 Tournier R F 1973 *Proc. 13th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Boulder* to be published  
 Wells P and Smith J H 1971 *J. Phys. F: Metal Phys.* **1** 763–70  
 Window B 1969 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **2** 2380–8



PROCEEDINGS  
OF THE INTERNATIONAL  
CONFERENCE  
OF MAGNETISM  
ICM-73

Volume IV

22-28 August, 1973



PUBLISHING HOUSE «NAUKA»  
Moscow, 1974

RESISTIVITY OF TRANSITION METAL IMPURITIES IN A NOBLE MATRIX FAR  
BELOW THE ORDERING TEMPERATURE

O. Laborde, P. Radhakrishna

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

Introduction

We report resistivity studies on Cu Mn (350 and 750 at. ppm ; 0.1 and 1 at. % Mn), Au Fe (0.1 ; 1 and 3 at. % Fe) and Au Mn (0.1 ; 0.2 and 1 at. % Mn) at temperatures ranging from 0.03 K to 4 K, well below those at which ordering occurs. These three dilute systems all contain transition impurities dissolved in a noble matrix. They differ widely in their Kondo temperatures which are of the order of 0.001 K for Au Mn, 0.01 K for Cu Mn and 0.1 K for Au Fe.

Results

Below the resistivity maximum at  $T_m$  which is due to the ordering of localized impurity moments, a linear decrease of the resistivity is observed between the temperature limits  $T_1$  and  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ). In this range the results can be fitted to the equation

$$\rho = \rho_1 + A_1 T.$$

The linear variation, as well as the fact that  $A_1$  is independent of the concentration, is explained if the spin interactions are treated in terms of an Ising molecular field distribution [1]. At the lowest temperatures, this behaviour no longer occurs, and the resistivity of the more concentrated alloys tends to vary as  $T^2$ . This can be seen in the insert of fig. 1, in which  $\rho$  is plotted against  $T^2$  for a Cu Mn 1 at. %. In this region, we can determine  $\rho_2$  and  $A_2$  such that

$$\rho = \rho_2 + A_2 T^2.$$

The initial variation of  $\rho$  proportional to  $T^2$  is also clearly apparent in the main part of fig. 1, where  $\log_{10}(\rho - \rho_2)$  is plotted against  $\log_{10} T$  for the most concentrated alloy of each system. All the parameters defined above and  $c$ , the analysed concentrations, are summarized in Table I.

TABLE I

	$c_0$ at.%	$c$ at.%	$T_1$ K	$T_2$ K	$T_m$ K	$\rho_1$ n $\Omega$ .cm	$A_1$ n $\Omega$ .cm/K	$\rho_2$ n $\Omega$ .cm	$A_2$ n $\Omega$ .cm/K
<u>Cu Mn</u>	0.035	0.0328		0.15	1.20	118.1	22.56		
	0.075	0.0664	0.10	0.26	2.60	231.37	22.50	232.36	138.4
	0.1	0.0956	0.20	0.46	3.25	316.76	22.23	318.18	102.9
	1	0.80	1.6			2785.3	29.54	2800.85	22.88
<u>Au Fe</u>	0.1	0.103	0.20	0.48	2.30	850.01	13.67	850.82	67.31
	1	1.32	1.5			7414.4	14.44	7422.5	11.42
	3	2.93				20875	18.20	20898	5.37
<u>Au Mn</u>	0.1	0.104	0.10	0.24	2.65	499.38	24.79	500.39	172.7
	0.2	0.208	0.20	0.50		751.02	24.49	752.74	98.43
	1	0.88	0.70	1.75		2290.2	29.39	2297.2	40.63

$c_0$  : nominal concentration.  
 $c$  : analysed concentration.

A plot of  $(\rho - \rho_1)/c$  against  $(T/c)$  shows that, for the same system, below the maximum of the resistivity,  $(\rho - \rho_1)/c$  is nearly the same function of  $(T/c)$  for all the concentrations within our range. Furthermore, since  $\rho_1$  is roughly proportional to  $c$ ,  $\rho/c$  is also a unique function of this reduced variable, at least to a first approximation. As the concentrations are increased, however, small but systematic deviations from this simple behaviour are observed. It is interesting to note that the ratio  $T_2/T_1$  is about 2.5 for all the three systems. The values of  $T_m/T_2$  are respectively 5, 8 and 10 for Au Fe, Cu Mn and Au Mn, in the inverse order of their Kondo temperatures.

### Discussion

A comparison of our results with the magnetic measurements on Au Fe [2] shows that in the region of the resistivity deviation from the linear behaviour, irreversible magnetic phenomena are observed. These irreversibilities which are approximately described by scaling laws in terms of  $(T/c)$ , have been explained in terms of magnetic domains. Within the range of our measurements, the results indicate that the limiting form of the resistivity is quadratic. In a transitional region to a linear law, at higher temperatures, a  $T^{3/2}$  behaviour is possible and may account for the observations of Ford and co-workers on Au Fe [3] and Au Cr [4]. By analogy with ferromagnetic, spatially disordered Pd based alloys, [5] they ascribed this variation to the scattering of conduction electrons by spin wave excitations localized in clusters. However, averaging over the impurity potentials can also lead to a quadratic variation similar to our results [6].

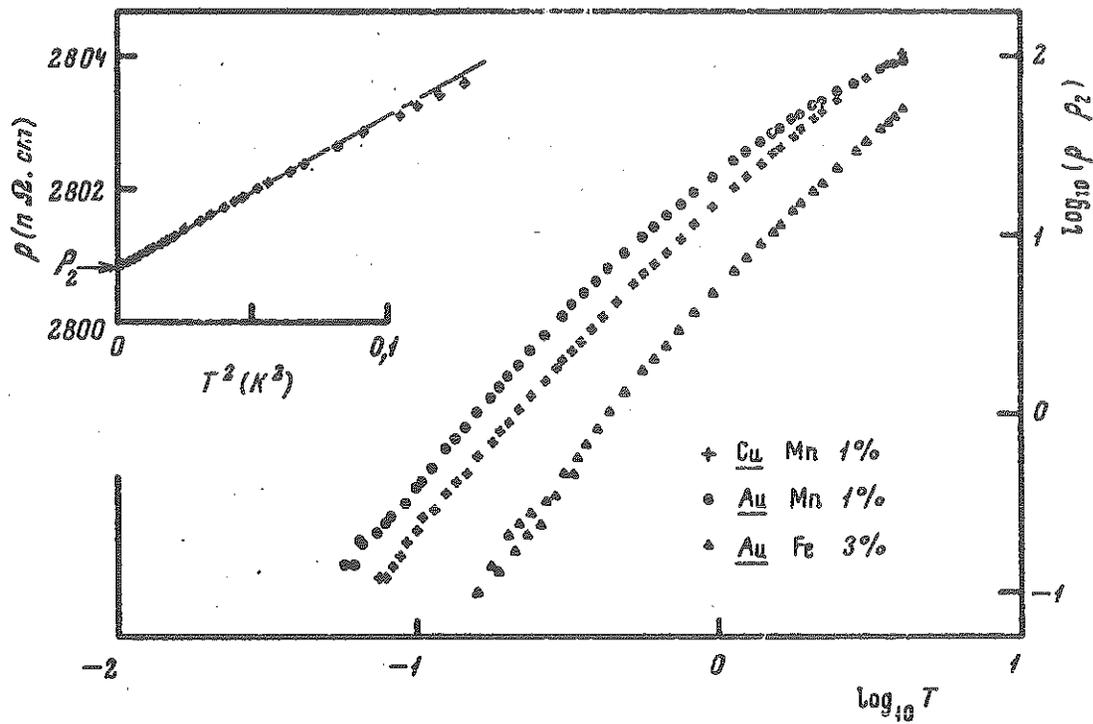
In conclusion, it is interesting to note that these deviations occur at approximately the same value of  $(T_1/c)$  for the three systems. M. T. Béal-Monod has suggested that they are related to the RKKY interaction which depends solely on the Fermi energy and the s-d coupling constant. These quantities are of the same order of magnitude in the three systems.

### Acknowledgements

We wish to thank Drs. R. F. Tournier, M. T. Béal-Monod, K. Matho and K. Fischer for valuable discussions.

### L I T E R A T U R E

1. M. T. Béal-Monod, Solid State Commun., 9, 1443, 1971.
2. J. L. Tholence, R. Tournier, Conference on disordered metallic systems (Strasbourg) 1973 to be published.
3. J. A. Mydosh, P. J. Ford, Amorphous magnetism Ed. by H. O. Hooper and A. M. De Graaf (Plenum Press) p. 237, 1973.
4. P. J. Ford, E. Babic, J. A. Mydosh, J. Phys. F : Metal Phys., 3, L75, 1973.
5. P. D. Long, R. E. Turner, J. Phys. C : Metal Phys. Suppl., 2, S127, 1970.
6. K. Fischer, unpublished.



Main figure :  $\log_{10}$  of the resistivity increment versus  $\log_{10} T$ ,  
 for Cu Mn 1 %, Au Mn 1 % and Au Fe 3 %.

Insert : resistivity versus  $T^2$  for Cu Mn 1 %.



## NEW FEATURES ON THE RESISTIVITY OF MAGNETIC ALLOYS FAR BELOW THE ORDERING TEMPERATURE

O. LABORDE

C. R. T. B. T., B. P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

B. LOEGEL

Laboratoire de Physique des Solides,  
Institut de Physique, 4, rue Blaise-Pascal,  
67000 Strasbourg, France

and P. RADHAKRISHNA

C. R. T. B. T., B. P. 166, 38042 Grenoble Cedex  
and Institut Laue-Langevin, B. P. 156,  
38042 Grenoble Cedex, France

**Résumé.** — Nous présentons des mesures de résistivité entre 0,03 K et 4 K de Cu-Mn, Au-Fe, Au-Mn (350 ppm  $< c < 3$  at. %). Ces alliages diffèrent en de nombreux points : dans la nature de la matrice (métal noble ou de transition) et dans la valeur de leur température de Kondo ou de fluctuation de spin. Pour les plus basses températures, très au-dessous de la température d'ordre, la résistivité des Cu-Mn, Au-Fe, Au-Mn présente un comportement anormal, dans le sens qu'elle ne suit pas les prédictions du modèle d'Ising de distribution de champ moléculaire. Un tel modèle prévoit une variation linéaire de la résistivité avec la température qui est en fait observée dans un domaine restreint de température. Mais pour de plus basses températures, la pente de la courbe  $\rho$  en fonction de  $T$  diminue continûment quand la température décroît. Pour les trois premiers systèmes, la résistivité varie en  $T^2$  pour les plus faibles valeurs de  $T/c$  obtenues. Les échantillons de Pt-Co et Ni-V présentent des minima dans ce domaine de température. Dans tous les cas, ces déviations par rapport au terme linéaire sont extrêmement faibles.

Plusieurs explications possibles pour ces résultats sont discutées. Le faible accroissement de la résistivité par rapport au terme linéaire peut indiquer la présence d'une faible concentration d'impuretés non magnétiques, l'augmentation de la température de fluctuation de celles-ci résultant des interactions. Les déviations observées par rapport à la variation linéaire pourraient résulter d'un creux dans la distribution de probabilité  $p(H)$  du champ moléculaire pour les faibles valeurs de  $H$ , rappelant celui d'un modèle d'Heisenberg. Pour ces valeurs de  $T/c$  les impuretés sont distribuées en domaines relativement larges soumis à des fluctuations thermiques. La diffusion des électrons de conduction par les excitations magnétiques dans un tel verre de spins pourrait conduire à une variation de la résistivité avec la température non linéaire comme celles qui ont été observées.

**Abstract.** — We report resistivity measurements from 0.03 K to 4 K on Cu-Mn, Au-Fe, Au-Mn (350 ppm  $< c < 3$  at. % impurity), Pt-Co (0.6 at. %) and Ni-V (12.5 and 13.5 at. %). These alloys differ widely in several respects ; in the nature of the matrix (noble or transition metal) and in the range of Kondo or spin fluctuation temperatures. On the lower part of our temperature range, far below the ordering temperatures, the resistivities of Cu-Mn, Au-Fe, Au-Mn display an anomalous behaviour, in the sense that they deviate from predictions based on the Ising molecular field distribution model. According to this model, a linear decrease of the resistivity is expected when the temperature falls. Such a variation is, in fact, observed over a restricted range of temperature below the ordering. On reducing the temperature further, however, the slope of the curve in which  $\rho$  is plotted against  $T$  decreases continuously. In the first three alloys the resistivity seems to vary as  $T^2$  for the lowest values of  $T/c$  observed. Pt-Co and Ni-V show minima in this range of temperature ( $T \approx 0.05$  K). In all cases the deviation from the linear term is extremely small and is always less than 1.2 % of the total linearly extrapolated value.

Some of the possible reasons for our observations are discussed. The small increase in resistivity with falling temperature over that obtained from a linear law is perhaps an indication of the presence of a low concentration of non-magnetic impurities, which could be produced as a result of increased spin fluctuation temperatures by interactions. The break-down of the Ising  $p(H)$  model below a certain value of  $T/c$ , may indicate the need for a more sophisticated approach (M. T. Beal-Monod). Such a departure from linearity could arise as a result of a dip in the probability distribution  $p(H)$  of the molecular fields for small values of  $H$ , reminiscent of that associated with a Heisenberg model. At these values of  $T/c$  the impurities may be distributed in relatively large domains subject to thermal fluctuations. The scattering of conduction electrons by the magnetic excitations in such spin glasses may lead to departures from linearity in the resistivity.

We report resistivity measurements from 0.03 K to 4 K on :

- (a) CuMn, AuFe and AuMn  
(350 at. ppm  $< c < 3$  at. % of impurity) ;  
(b) PtCo (0.6 at. %) ;  
(c) and NiV (12.5 and 13.5 at. %).

(a) In this range of temperatures and concentrations, CuMn, AuFe and AuMn can be described by a model of well-localized moments coupled by the RKKY interaction. In the lower part of our temperature range, far below the ordering temperatures, the resistivity of these alloys displays an anomalous behaviour in the sense that it deviates from the predictions based on the Ising molecular field distribution model. According to this model, a linear decrease of the resistivity is expected with falling temperatures [1]. Such a variation is, in fact, observed by us over a restricted range below the ordering. On reducing the temperature further, however, the slope of  $\rho$  plotted against  $T$  decreases continuously [2]. The resistivity varies proportionally to  $T^2$  at the lowest values of  $(T/c)$  observed. For a given system,  $(\rho/c)$ , the resistivity per impurity is a unique function of the reduced variable  $(T/c)$  [2].

(b) The resistivity of very dilute PtCo [3] shows the well known features associated with an alloy displaying localized spin fluctuations in an enhanced matrix [4]. It varies proportionally to  $T^2$  at temperatures below a characteristic temperature  $T_{SF}$  and linearly with  $T$  in a region just above [5, 6]. This characteristic temperature is estimated at 1.6 K from magnetic measurements [7]. In the case of a 0.6 % Co alloy, however, this one impurity behaviour is no longer expected, since a maximum in the susceptibility characteristic of the ordering occurs at 1 K [7]. The resistivity of this alloy is shown in figure 1. After a decrease proportional to  $T$  as the temperature falls, in the higher part of our range, a weak minimum appears at the lowest temperatures. In this range of temperatures and concentrations, both magnetic and calorimetric properties of these alloys can be explained by assuming that isolated cobalt impurities do not carry a magnetic moment, although pairs, or larger groups of cobalt do [7, 8]. The interaction between these entities leads to reduced diagrams for the specific heat analogous to those due to the RKKY coupling [9].

(c) Our results on NiV containing 12.5 at. % and 13.5 at. % of vanadium are shown in figure 2. At low temperatures, NiV 12.5 % is ferromagnetically ordered, while at 13.5 % this ordering is not observed. We have found a well marked minimum in both alloys which moves to lower temperatures as the nickel concentration is decreased. At higher temperatures, the linear temperature dependence of the resistivity is due to the presence of nearly magnetic impurities which have characteristic temperatures above our measured temperature range. Some of

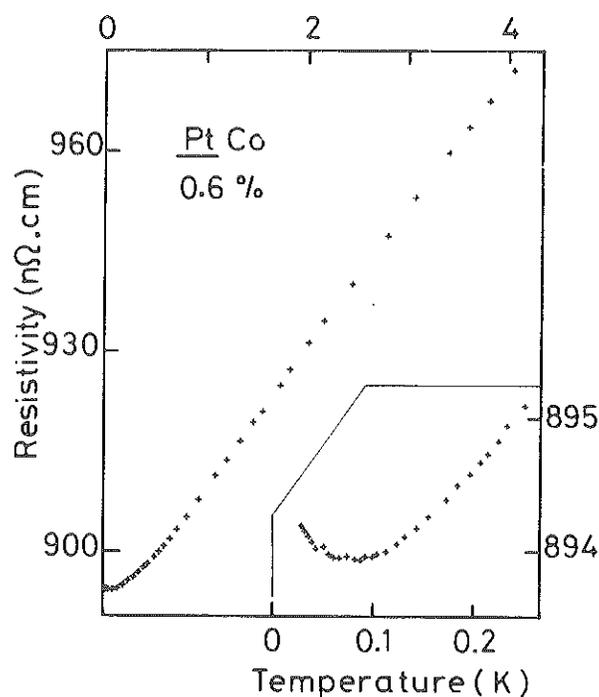


FIG. 1. — Resistivity versus temperature for PtCo 0.6 at. %.

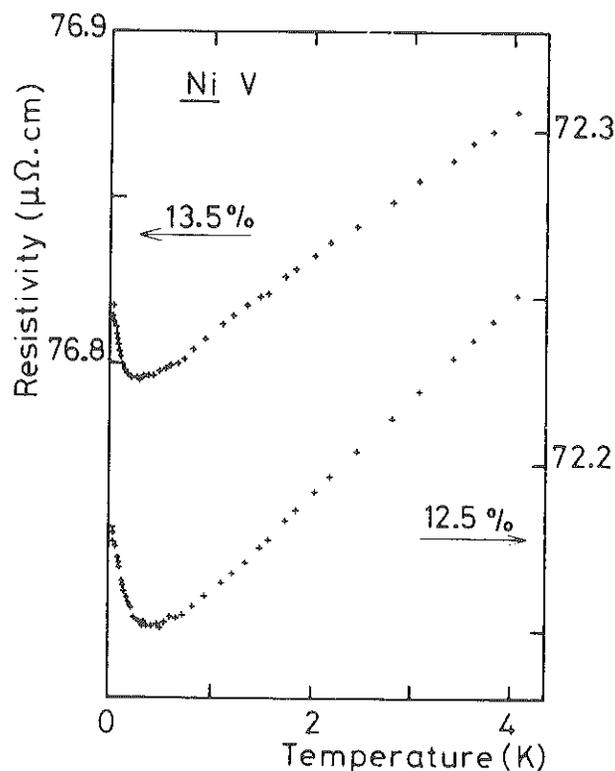


FIG. 2. — Resistivity versus temperature for NiV 12.5 and 13.5 at. %.

the deviations from linearity are explained in terms of giant moments [10, 11].

Other authors have also observed similar resistivity

minima in alloys in which interaction effects dominate, although the exact mechanism is open to discussion. For instance, Shiozaki *et al.* [12] have observed minima in the resistivity of AuCr for concentrations higher than 20 % and for temperatures above 2.5 K. Murani and Coles [13] report similar behaviour in RhFe of concentrations larger than 10 %. Houghton *et al.* [14] have studied minima in CuNi near the critical concentration for the appearance of ferromagnetism. In this case, as in NiV, the temperature of the minimum decreases as the concentration of nickel falls.

**Discussion.** — In the case of alloys of group (a), several alternative explanations for our observations are possible.

The breakdown of the Ising molecular field model below a certain value of  $(T/c)$  may indicate the need for a more sophisticated approach. Extension of this theory taking strong correlations into account has not yet been attempted in detail for the resistivity. Klein and Brout [15] have, however, shown that under these circumstances, a dip is expected in the probability distribution curve at  $p(0)$ . Liu [16] has used a model of this type in his calculations of susceptibility. It seems probable that a  $T^2$  term in the resistivity can be accounted for on this basis.

In another approach, a consideration of ferromagnetic spin waves can be shown to give rise to a resistivity term proportional to  $T^{3/2}$ , due to a lack of translational invariance for ferromagnetically ordered impurities [17] or a  $T^2$  term due to an average over impurity potentials [18]. A  $T^2$  dependence is expected to arise only from the inelastic scattering.

The small increase of resistivity with falling temperature over that obtained from a linear law is perhaps an indication of the presence of a low concentration of « nonmagnetic » impurities produced as a result of changes in the spin fluctuation temperature by interactions [19].

As a matter of fact, the three groups of alloys studied differ in the magnitude and distribution of the magnetic moments in the range of temperature investigated. In CuMn and the other alloys of group (a) the impurity atoms bear a well defined magnetic moment independent of the environment. In PtCo, a « giant moment » is induced by the Co impurity on the nearest neighbours of platinum. This moment disappears below a characteristic temperature of 1.6 K for isolated atoms but is retained if another impurity atom is situated within a distance of 8 Å [7]. In NiV, the magnetic moment appears on the Ni atoms only when they have a large number of nearest neighbours of nickel. The large moments appear to be

distributed on a nickel cluster. In the same way, in CuNi alloys, the nickel is magnetic only in an environment of 8 other Ni atoms [20].

The spatial range of the interactions between the moments is also quite different in these groups of alloys. In CuMn the interaction is of the RKKY type, oscillatory and decreasing with the inverse cube of the distance between impurities.

In PtCo the ferromagnetic component is strongly enhanced and explains the occurrence of long-range order at low concentrations of Co. In NiV, this interaction is of shorter range and the ferromagnetic ordering only occurs for very large Ni concentrations.

The characteristic temperatures for the appearance of moments in these alloys are strongly dependent on the environment and, for example, are quite different for isolated atoms or for pairs. In more concentrated alloys, in which the environment of each impurity atom includes several effective nearest neighbours, distributed randomly, a wide range of characteristic temperatures is expected.

At these concentrations, the interaction energies between the magnetic entities are expected to be large compared with the thermal energies involved in our experiments. This could lead to the appearance of super-paramagnetic giant moments. In consequence, these alloys can be described as a mixture of magnetic atoms or clusters and nearly magnetic impurity atoms in proportions varying with the temperature and the concentration [21].

The presence of magnetic domains in the temperature and concentration range under consideration seems to be a general feature common to all the alloys discussed here. In AuFe, these magnetic clusters lead to the appearance of irreversible properties in the magnetization [22]. Such irreversibilities have also been reported in concentrated RhFe at corresponding temperatures [13]. In CuNi such magnetic clusters have been observed by neutron diffuse scattering [23]. In NiV, the magnetization is accounted for by the presence of giant moments [11]. The existence of magnetic clusters is apparently a general feature of these magnetic alloys.

Calculations of the electron scattering by pairs of magnetic atoms have explained satisfactorily the resistivity of fairly dilute alloys [24]. An extension of this approach based on detailed study of the scattering from larger magnetic entities, groups or clusters, may lead to an understanding of such phenomena in more concentrated alloys.

**Acknowledgments.** — We acknowledge useful discussions with Dr. R. F. Tournier, Dr. F. Gautier and Dr. K. Fischer.

## References

- [1] BÉAL-MONOD, M. T., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1443.
- [2] LABORDE, O. and RADHAKRISHNA, P., International Conference on Magnetism (1973) Moscow.
- [3] LABORDE, O. and RADHAKRISHNA, P., to be published.
- [4] LEDERER, P. and MILLS, D. L., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 1036.
- [5] KAISER, A. B. and DONIACH, S., *Int. J. Magnet.* **1** (1970) 11.
- [6] RIVIER, N. and ZLATIĆ, V., *J. Phys. F: Metal Phys.* **2** (1972) L99.
- [7] TISSIER, B. and TOURNIER, R., *Solid State Commun.* **11** (1972) 895.
- [8] COSTA RIBEIRO, P., SAINT-PAUL, M., THOULOZE, D. and TOURNIER, R., to be published.
- [9] SOULETE, J. and TOURNIER, R., *J. Low Temp. Phys.* **1** (1969) 95.
- [10] GAUTIER, F. and LOEGEL, B., *Solid State Commun.* **11** (1972) 1205.
- [11] AMAMOU, A. and LOEGEL, B., *J. Phys. F: Metal Phys.* **3** (1973) L79.
- [12] SHIOZAKI, Y., NAKAI, Y. and KUNITOMI, N., *Solid State Commun.* **12** (1973) 429.
- [13] MURANI, A. P. and COLES, B. R., *J. Phys. C: Metal Phys. Suppl.* **2** (1970) S159.
- [14] HOUGHTON, R. W., SARACHIK, M. P. and KOUVEL, J. S., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 238.
- [15] KLEIN, M. W., BROUT, R., *Phys. Rev.* **132** (1963) 2412.
- [16] LIU, S. H., *Phys. Rev.* **157** (1967) 411.
- [17] LONG, P. D. and TURNER, R. E., *J. Phys. C: Metal Phys. Suppl.* **2** (1970) S127.
- [18] FISCHER, K., to be published.
- [19] TOURNIER, R. F., 13th Conf. on Low Temp. Phys. (1972) Boulder Colorado.
- [20] PERRIER, J. P., TISSIER, B. and TOURNIER, R., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 313.
- [21] PERRIER, J. P., THOLENCE, J. L., *J. Physique* **35** (1974) C4-163.
- [22] THOLENCE, J. L., TOURNIER, R., *J. Physique* **35** (1974) C4-229.
- [23] HICKS, T. J., RAINFORD, B., KOUVEL, J. S., LOW, G. G., COMLY, J. B., *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 531.
- [24] MATHO, K., BÉAL-MONOD, M. T., *Phys. Rev.* **B5** (1972) 1899.

**Proceedings of the 14th  
International Conference  
on Low Temperature Physics**

**Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975**

**Volume 3 Low Temperature  
Properties of Solids**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio  
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



North-Holland Publishing Company — Amsterdam · Oxford  
American Elsevier Publishing Company — New York



TEMPERATURE DEPENDENT PHASE SHIFTS TO ACCOUNT FOR THE VANISHING OF  
THE RKKY INTERACTION IN THE Au Fe SYSTEM

O. Laborde and J. Souletie

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures - C.N.R.S.,  
B.P. 166, 38042 GRENOBLE-Cedex, France.

I - Temperature dependent phase shifts to describe the Kondo effect in the dilute limit

The resistivity in the phase shift approach of Friedel and Blandin is (in atomic units  $e = \hbar = m = 1$ ) :

$$\rho = (2\ell + 1) \frac{2\pi C}{k_{FP}} (1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m) \quad (1)$$

$$2\delta_v = \delta_{\ell\uparrow} + \delta_{\ell\downarrow} = \frac{Z\pi}{2\ell + 1} \quad (2)$$

$$2\delta_m = \delta_{\ell\uparrow} - \delta_{\ell\downarrow} = \frac{2S\pi}{2\ell + 1} \quad (3)$$

A good description of the Kondo effect is obtained by introducing a temperature dependence  $S_{\text{eff}}(\frac{T}{T_K})$  of the magnetic moment,<sup>1</sup> i.e. of the phase shift  $\delta_m$ , and keeping  $\delta_v$  (i.e.  $Z$ ) constant. Then  $\rho$  becomes  $\rho(\frac{T}{T_K})$  and the susceptibility will be :

$$\chi = \frac{S_{\text{eff}}(T)(S_{\text{eff}}(T)+1)}{3kT} g^2 \mu_B^2 = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3kT} \quad (4)$$

$S_{\text{eff}}(T)$  is known from (4) if the experimental susceptibility is known. In the case of Au Fe (in our temperature range) the effective moment can be fitted to (See fig. (1) where the data of Tholence<sup>2</sup> have been used) :

$$\mu_{\text{eff}} = 1.74 \left( 1 + \frac{2}{\pi} \arctg \left( 0.384 \ln \frac{T}{0.16} \right) \right) \quad (5)$$

In the dilute limit the resistivity tends towards a linear function of  $\cos 2\delta_m(\frac{T}{T_K})$  in agreement with eq. (1) in all the range between 40 mK and 2 K (fig. 2).

II - Interaction effects

$$E(r) \sim \frac{\text{The interaction}^3 \sin^2 2\delta_m \cos(2k_F r + 2\delta_v)}{r^3} \sim \frac{W_0}{r^3} \quad (6)$$

is responsible for the progressive freezing of the moments when decreasing

T yielding the so called "magnetic glass" regime. Any radius  $r_0(T)$  which would limit a range where the interaction is larger than T would decrease like  $(\frac{T}{W_0})^{-1/3}$ . As a result the probability to find an impurity isolated in such a  $r_0$  radius, thus free of interactions, would decrease initially like  $(1 - c \alpha r_0^3)$  i.e. like  $(1 - \frac{c W_0}{T})$  and more generally would be some universal function of the form  $G(\frac{c W_0}{T})$ . Assuming  $T_K$  is unchanged for the isolated impurities and becomes nul for the interacting ones, we get from eq. (1)

$$\rho = A + B f(T) G\left(\frac{W_0 c}{T}\right) \quad (7)$$

$$\text{with } A = \frac{10\pi}{k_{FP}} c (1 - \cos 2 \delta_M \cos 2 \delta_V) \quad (8)$$

$$B = \frac{10\pi c}{k_{FP}} \cos 2 \delta_V (\cos 2 \delta_M - 1) \quad (9)$$

$$f(T) = \frac{\cos 2 \delta_M - \cos 2 \delta_m(T)}{\cos 2 \delta_M - 1} \quad (10)$$

$$\text{and } \delta_M = \lim_{T \rightarrow \infty} \delta_m(T) \quad (11)$$

For Au Fe ( $25 \text{ ppm} \leq c \leq 300 \text{ ppm}$ ,  $40 \text{ mK} \leq T \leq 2 \text{ K}$ )<sup>5</sup> we have plotted  $\frac{\rho - A}{B}$  i.e.  $f(T)G(\frac{W_0 c}{T})$  vs.  $f(T)$  in fig. (2).  $G(\frac{W_0 c}{T})$  is seen on fig. (3) to scale as a unique function of  $\frac{A \sin^2 2 \delta_m(T)}{T}$  (with  $A \propto c$ ) in agreement with the expectation from eq. (6) and our hypothesis of a temperature dependence of the moment to describe the Kondo effect. Notice that at high temperatures and (or) at high concentrations  $\delta_m(T)$  tends to  $\delta_M$  and the usual scaling in  $\frac{c}{T}$  of a spin glass is recovered; our result then reduces to the former result of Matho and Beal-Monod<sup>6</sup> who justified deviations initially proportional to  $\frac{c}{T}$ . From fig. (3),  $G(\frac{W_0 c}{T})$  can be approximated with a good accuracy to  $\exp(-\frac{D \sin^2 2 \delta_m(T)}{T})$ . The factors A, B and D are proportional to c as expected (fig. 4); A and B compare with expectation from (8) and (9) with a Z value of order 3.5.

#### References

1. J. Souletie, J. Low Temp. Phys. 7, 141, (1972); H. Nagasawa, Solid St. Commun. 10, 33 (1972); J.W. Loram, R.J. White and A.D.C. Grassie, Phys. Rev. 5, 3659 (1972).
2. J.L. Tholence and R. Tournier, J. Phys. C4 229 (1974)
3. B. Caroli, J. Phys. Chem. Solids 28, 1427 (1967); J. Souletie, J. Phys. F: Metal Phys. 5, 329 (1975)
4. J. Souletie and R. Tournier, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969)
5. O. Laborde and P. Radhakrishna, Solid State Commun. 9, 10 (1971)

6. K. Matho and M.T. Béal-Monod, Phys. Rev. B 5, 1899 (1972)

7. J.W. Loram, T.E. Wall and P.J. Ford, Phys. Rev. B 2, 857 (1970)

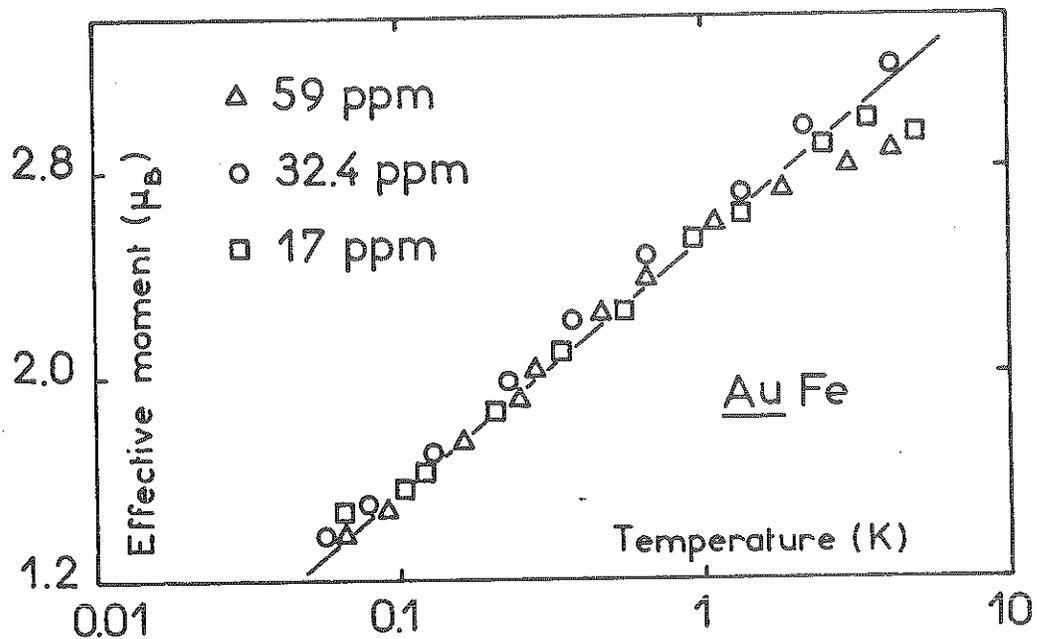


Fig. 1 : The effective moment vs.  $\log T$  (from susceptibility measurement Ref. 2).

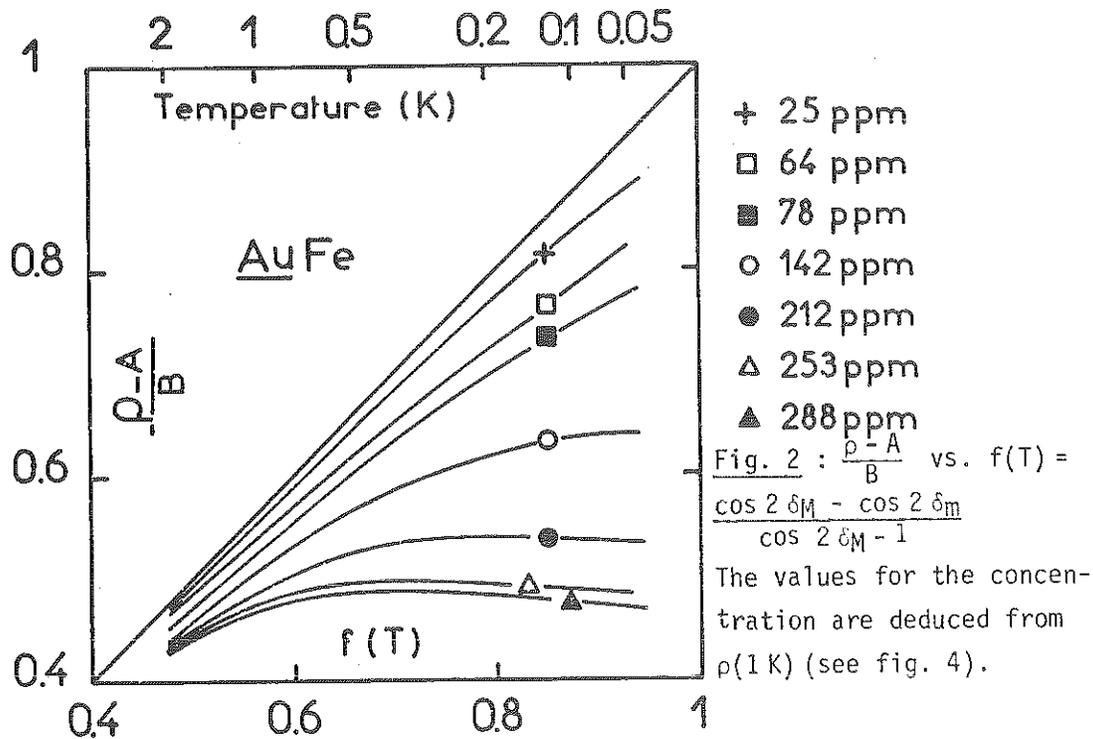


Fig. 3 :  $\frac{\rho - A}{B \cdot f(T)}$  vs.  $A \cdot \sigma(T) = A \frac{\sin^2 2\delta_m(T)}{T}$

The same symbols as in fig. 2, are used for the concentrations

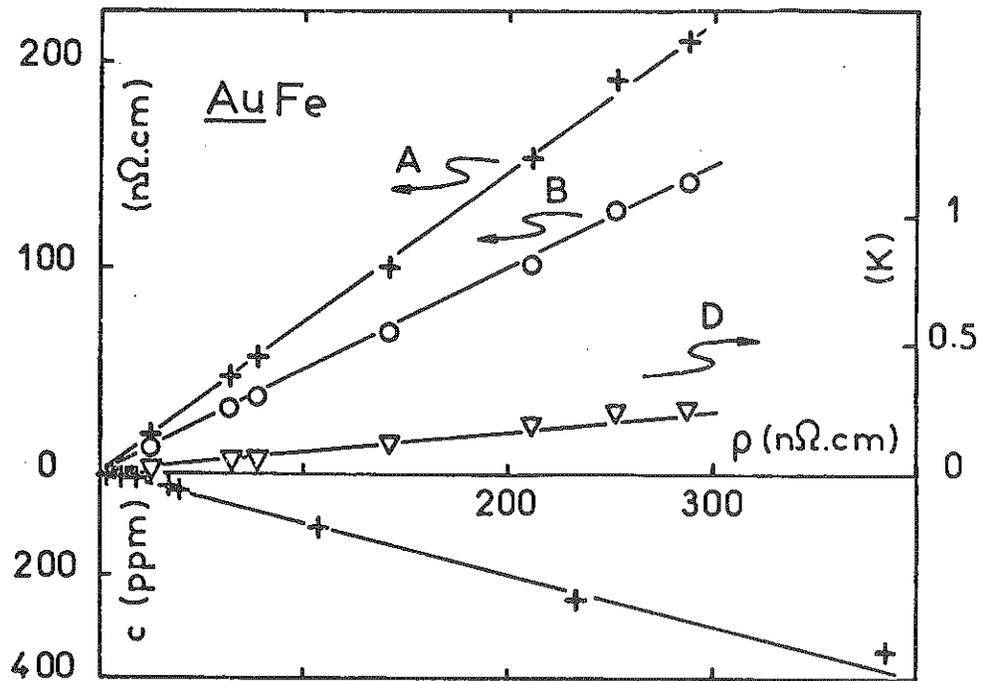
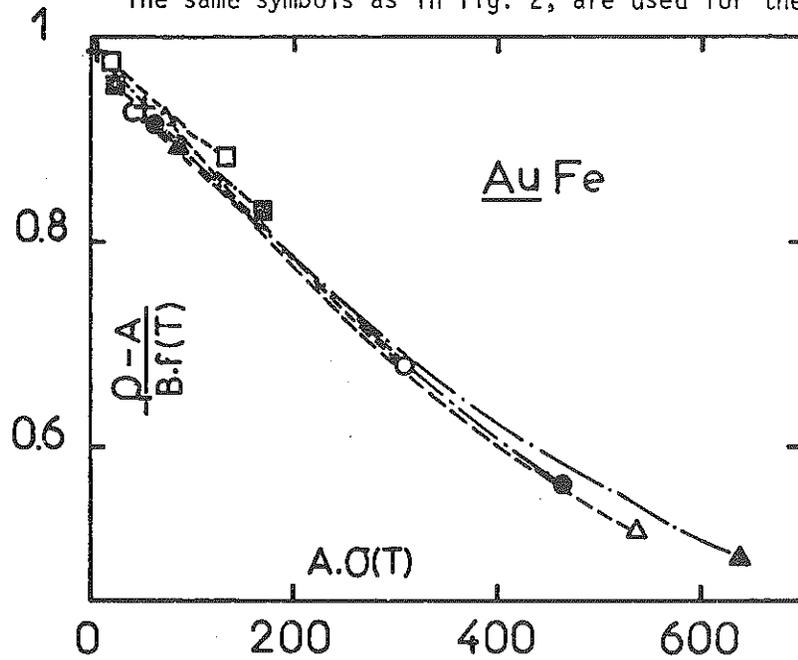


Fig. 4 : A, B and D vs.  $\rho$  at 1K.

The  $\rho(1K)$  vs.  $c$  correspondence (lower part of the fig.) is obtained from Ref. 7.

