

THÈSE
présentée à
**L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE**

pour obtenir le grade
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Annick LIENARD

SUJET

**Contribution à l'étude du magnétisme d
dans les alliages amorphes
terre rare-métal de transition**

Soutenue le 28 septembre 1981 devant la Commission d'Examen

MM. D. BLOCH Président
J.M.D. COEY
F. GAUTIER
H. JOUVE Examineurs
J.P. REBOUILLAT
M. SHIMIZU

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES	3
I-1 - Préparation des échantillons amorphes	
I-2 - Caractérisation	
I-3 - Techniques de mesures	
CHAPITRE II : MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE LOCAL DANS LES ALLIAGES AMORPHES R-M ₂	21
II-1 - Introduction	
II-2 - Structure atomique dans l'alliage YNi ₂	
II-3 - Etude aux neutrons des corrélations magnétiques dans l'alliage ErCo ₂	
II-4 - Conclusion	
CHAPITRE III : PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES AMORPHES Y _{1-x} Ni _x	39
III-1 - Introduction	
III-2 - Rappels théoriques du faible ferromagnétisme	
III-3 - Alliages ferromagnétiques : 0,97 ≤ x < 0,78	
III-4 - Amas magnétiques au voisinage de la concentration critique	
III-5 - Conclusion	
CHAPITRE IV : PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES AMORPHES Y _{1-x} Fe _x	87
IV-1 - Introduction	
IV-2 - Résultats expérimentaux	
IV-3 - Analyse et discussion	
CHAPITRE V : DISCUSSION	123
V-1 - Magnétisme 3d dans les composés cristallisés Y-M	
V-2 - Magnétisme 3d dans les alliages amorphes Y-M	
CONCLUSION	139
REFERENCES	141
LISTE DES PUBLICATIONS AUXQUELLES A DONNE LIEU NOTRE TRAVAIL	148

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S., en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique et de Technique de L'Information du C.E.N.G. Je remercie Monsieur le Professeur L. NEEL, Prix Nobel, pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire, ainsi que Monsieur D. RANDET, Ingénieur principal de l'armement, pour m'avoir permis d'entreprendre ce travail de recherche.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur D. BLOCH, Directeur de L'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Durant ce travail, j'ai souvent bénéficié de l'aide de M. COEY, lecteur à l'Université de Dublin. En de nombreuses occasions, ses suggestions ont été particulièrement fructueuses. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Messieurs les Professeurs F. GAUTIER de Strasbourg et M. SHIMIZU de Nagoya (Japon), ainsi que Hubert JOUVE, Ingénieur, se sont intéressés à ce travail et ont accepté de participer à ce jury ; je les en remercie.

Jean Paul REBOUILLAT, Chargé de Recherches au C.N.R.S., m'a proposé le sujet de cette étude, sur un thème de recherche nouveau au Laboratoire; qu'il reçoive mes remerciements.

Remy LEMAIRE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a manifesté beaucoup d'intérêt à ce travail. Il m'a encouragée et soutenue en de nombreuses occasions. Je lui en suis profondément reconnaissante.

Dominique GIVORD a largement contribué à la réalisation et à l'aboutissement de cette thèse. J'ai apprécié sa compétence, son dynamisme et sa patience. Avec mon amitié, je lui adresse mes plus chaleureux remerciements.

J'ai également beaucoup apprécié la compétence et l'efficacité de Damien GIGNOUX et je l'en remercie sincèrement.

De nombreuses personnes ont contribué à rendre agréable mon séjour au Laboratoire Louis Néel. Je tiens à mentionner plus particulièrement Yvette RANC, Mahamadou DOUKOURE et Abder NAÏT SAADA.

Enfin, je remercie René PERRIER de la BÂTHIE pour son aide lors de l'élaboration des échantillons, Jeanine GIRARD et Gislaine MENEROUD pour la frappe de cette thèse, et P. AMIOT pour l'analyse des échantillons.

INTRODUCTION

L'étude des alliages métalliques amorphes, commencée il y a une dizaine d'années, connaît actuellement un essor considérable. Au stade industriel ces matériaux nouveaux offrent des possibilités d'application, tels des rubans de grande perméabilité pour transformateurs. Dès les années 73-74, les alliages amorphes ferrimagnétiques terre rare-métal de transition (R-M) ont suscité beaucoup d'intérêt pour leur possibilité d'application dans les mémoires à bulles. Le Laboratoire d'Electronique et de Traitement de l'Information au C.E.N.G. voulait consacrer un secteur de son activité à ce domaine. Par ailleurs les propriétés magnétiques des composés cristallisés terre rare-métal de transition étaient largement étudiées au Laboratoire Louis Néel au C.N.R.S. La collaboration entre ces deux laboratoires est à l'origine du présent travail.

La recherche du matériau idéal pour les mémoires à bulles nécessite l'étude de diverses propriétés magnétiques de l'alliage telles que la variation de l'aimantation avec la température, l'anisotropie, le champ coercitif. Nous avons été amenés à étudier ces propriétés sur des alliages de composition simple. En particulier les alliages Y-M (M = Fe, Co, Ni), dans lesquels l'yttrium n'est pas magnétique, sont des matériaux de choix pour l'étude du magnétisme 3d à l'état amorphe.

Du point de vue fondamental, les métaux amorphes, de même que les liquides, présentent un grand intérêt. Par exemple, il posent la question des rôles respectifs joués par l'ordre local et l'ordre à longue portée (invariance par translation des cristaux). Il est aussi possible d'étudier l'apparition du magnétisme dans ces alliages et de tenter de décrire les phénomènes observés en utilisant les modèles, homogènes ou locaux, employés pour la description de l'apparition du magnétisme dans l'état cristallin.

Avant d'étudier les propriétés physiques de ces matériaux amorphes, nous avons dû résoudre des problèmes technologiques concernant leur préparation et en particulier la mise en route d'un appareil de pulvérisation cathodique. Dans le chapitre I, nous décrivons les différentes techniques de préparation des matériaux amorphes et leur caractérisation. Le chapitre II est consacré à la description de l'ordre local dans les alliages YNi_2 et $ErCo_2$, mis en évidence par des expériences de diffusion de rayons X et de neutrons polarisés. Dans les chapitres III et IV respectivement, nous décrivons les propriétés magnétiques des alliages Y-Ni et Y-Fe par des mesures d'aimantation en champs intenses, et des mesures de susceptibilité. Enfin dans le chapitre V nous discutons l'ensemble des résultats expérimentaux et nous comparons le comportement magnétique du nickel, du cobalt et du fer dans l'état amorphe à celui dans l'état cristallisé.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I-1 - <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS AMORPHES</u>	5
I-1-1 - <u>Différents procédés</u>	5
a - Passage de l'état liquide à l'état solide	
b - Dépôt en phase liquide	
c - Dépôt sous vide poussé ou en atmosphère contrôlée	
I-1-2 - <u>Pulvérisation cathodique</u>	6
a - Procédé diode continu	
b - Procédé triode	
I-1-3 - <u>Description de l'appareillage de pulvérisation cathodique</u>	7
a - Canon à plasma	
b - Cible	
c - Refroidissement des cibles	
d - Substrat	
I-1-4 - <u>Préparation des cibles</u>	12
a - Cibles fondues en creuset	
b - Cibles coulées	
c - Cibles frittées	
d - Cibles composites	
I-2 - <u>CARACTERISATION DES ECHANTILLONS</u>	14
I-2-1 - <u>Expériences de diffusion</u>	
I-2-2 - <u>Cristallisation</u>	
I-2-3 - <u>Analyse chimique, densité et homogénéité</u>	
I-3 - <u>TECHNIQUES DE MESURES</u>	19

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS AMORPHES

La caractéristique essentielle des matériaux amorphes est l'absence d'arrangement périodique tridimensionnel des atomes et leur métastabilité thermodynamique. Le matériau n'est pas dans un état de plus basse énergie libre ; un recuit provoque sa cristallisation. Les verres de silicate sont obtenus par simple refroidissement à l'ambiante à partir du liquide, mais ce cas est exceptionnel ; en effet, la plupart des solides formés par refroidissement d'un liquide ou par condensation de vapeur sont polycristallins. Des techniques particulières sont nécessaires pour obtenir des solides amorphes.

I-1-1 - Différents procédés

a - Passage de l'état liquide à l'état solide

La trempe ultrarapide a permis d'obtenir les premiers solides amorphes : le principe consiste à refroidir très rapidement (10^5 à 10^8 degrés/seconde) un alliage initialement liquide, à l'aide d'un solide froid. Dans la technique de base développée par Duwez en 1960 (Duwez et al, 1960), une goutte de liquide était écrasée entre un marteau et une enclume. Par la suite cette méthode a été largement développée et a conduit à des procédés de fabrication en continu : un jet de métal liquide est projeté sur un rouleau en rotation. La plupart des solides amorphes ainsi préparés comportent au moins un métalloïde (P ou B). La compagnie Allied Chemical les commercialise sous le nom de Metglass. Certains alliages binaires peuvent être également obtenus par trempe ultrarapide,

par exemple Cu-Zr. Cependant, le domaine de compositions possibles reste relativement restreint.

b - Dépôt en phase liquide (électrolyse)

En phase liquide, l'énergie cinétique des atomes est faible, puisque le bain électrolytique est au voisinage de la température ambiante ($<100^{\circ}\text{C}$). Ceci est un facteur favorable à l'amorphisation. Les dépôts les plus connus obtenus sont ceux de nickel ou de cobalt alliés à du phosphore ($\text{Ni ou Co})_x\text{P}_{1-x}$ où x varie entre 10 et 30 %. Ce procédé est peu employé à cause de la complexité des bains qui doivent être mis au point (Brenner et al, 1947).

c - Dépôt sous vide poussé ou en atmosphère contrôlée

Dans ce cas, le champ d'application est très vaste, très largement en dehors des concentrations eutectiques.

L'évaporation (Marchal et al, 1976) consiste à condenser la vapeur sur un substrat maintenu à basse température et sous vide très poussé (10^{-8} Torr). L'évaporation peut se faire soit par chauffage par effet Joule, soit par bombardement électronique. Quelques métaux purs amorphes ont été ainsi obtenus à 4 K. Des difficultés apparaissent dans le cas de fabrication d'alliages. Les différences de tension de vapeur de chaque élément interdisent le chauffage dans un seul creuset. Une solution délicate consiste à utiliser des flux contrôlés issus de creusets différents .

La pulvérisation cathodique (Pulvérisation, 1976) consiste à bombarder une cible avec des ions positifs d'un gaz inerte ; les atomes sont alors arrachés de la cible par transfert d'énergie cinétique et non, comme précédemment, par augmentation de la tension de vapeur de l'élément par effet Joule. On peut ainsi obtenir des dépôts de même composition que la cible-source, quels que soient le nombre et la nature des constituants de celle-ci. Selon le mode d'ionisation du gaz, on distingue plusieurs montages, en particulier les procédés diode et triode. Tous nos échantillons étudiés ont été préparés par la méthode de pulvérisation cathodique.

I-1-2 - Pulvérisation cathodique

a - Procédé diode continu

Dans ce montage, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Le plasma s'établit entre la cible et la masse (ou le substrat) qui servent respectivement de cathode et d'anode. La cathode

refroidie à l'eau est polarisée négativement avec une tension élevée de quelques milliers de volts pour accélérer les ions gazeux. Dans le dispositif utilisé pour nos premiers échantillons (Laboratoire du LETI-CENG), (Fig. I-1), le substrat refroidi à l'eau est porté à des tensions comprises entre 0 et - 250 V par rapport à la masse du système (tension bias). Cette polarisation conduit à une repulvérisation sélective des composants de la couche et permet ainsi de moduler sa composition par rapport à celle de la cible (Jouve et al, 1976). Ce montage fournit des vitesses de dépôt de l'ordre de 0,2 μ /heure ; il permet d'obtenir des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 3 microns.

b - Procédé triode

Dans le procédé triode, le plasma est créé au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par l'anode (Fig. I-2). Le plasma est ainsi indépendant de la cible et du substrat.

Le matériau à pulvériser (cible) est plongé dans ce gaz ionisé, et polarisé négativement pour attirer les ions et provoquer la pulvérisation. Le substrat est placé en regard de la cible à n'importe quelle distance de celle-ci.

Ce procédé présente les avantages suivants :

. une faible pression de travail ($< 10^{-3}$ mbar), ce qui augmente le libre parcours moyen des ions, donc la vitesse de dépôt et favorise l'obtention de couches de haute pureté.

. une faible tension cible : Le potentiel de la cible ne participe pas au maintien du plasma ; on peut se contenter de faibles tensions (400 à 1500 V), ce qui diminue les risques de claquage.

. de grandes vitesses de dépôt dues à l'intensité du plasma.

Pour toutes ces raisons de souplesse d'emploi par rapport aux autres systèmes, nous avons été amenés à choisir ce procédé triode, le but principal étant d'obtenir des échantillons épais.

I-1-3 - Description de l'appareil de pulvérisation cathodique

L'appareil de base est un système triode CIT Alcatel, modifié par J.P. Rebouillat. Il présente les particularités suivantes :

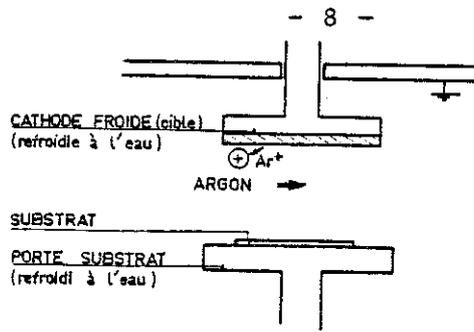


Figure I-1 : Système de pulvérisation diode.

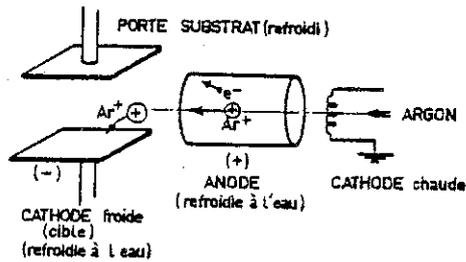


Figure I-2 : Principe de pulvérisation triode.

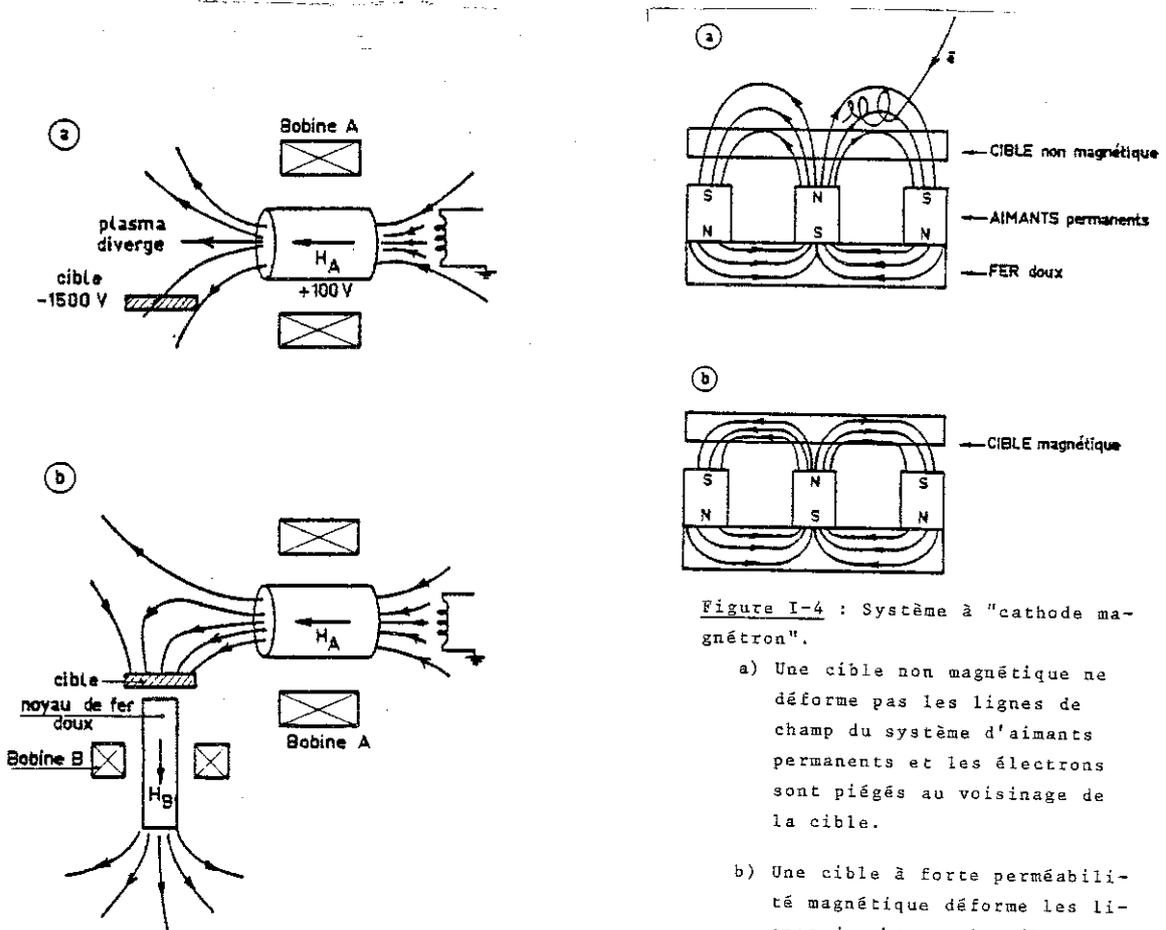


Figure I-3 : Principe du dispositif triode utilisé.

Figure I-4 : Système à "cathode magnétron".

- a) Une cible non magnétique ne déforme pas les lignes de champ du système d'aimants permanents et les électrons sont piégés au voisinage de la cible.
- b) Une cible à forte perméabilité magnétique déforme les lignes de champ : les électrons ne sont plus piégés et le rendement de pulvérisation diminue de manière considérable.

a - canon à plasma (Fig. I-3-a)

La cathode, filament de tungstène porté à 2500°C environ par chauffage direct, émet des électrons par effet thermoionique. Le système comporte un deuxième filament, en cas de rupture du premier en cours de pulvérisation.

L'anode, portée à un potentiel positif d'environ + 100 V par rapport à la masse attire les électrons émis par le filament ; c'est un cylindre en acier inoxydable de 80 mm de diamètre et de longueur 150mm, refroidi par une circulation d'eau.

Une bobine (A), située à l'extérieur de l'enceinte crée un champ magnétique dans l'axe de l'anode. Ce champ magnétique, superposé au champ électrique, permet d'allonger les trajectoires électroniques en les spiralant et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation de l'argon par choc. Le gradient du champ magnétique a également pour effet de pincer le plasma au niveau de l'anode.

L'ensemble cathode chaude, anode, bobine constitue le générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Cible et substrat n'interviennent pas dans le maintien de la décharge.

b - cible

Amélioration de la densité du plasma

Pour pulvériser la cible, il suffit normalement de la plonger dans le plasma et de lui appliquer un potentiel d'attraction des ions, c'est-à-dire un potentiel négatif.

Mais dans la configuration de base fournie par Alcatel, le plasma diverge à la sortie de l'anode, en suivant les lignes de champ de la bobine (A) : la densité du plasma n'est donc pas très élevée au niveau de la cible. Pour l'augmenter d'une manière très sensible, on doit réserver à nouveau les lignes de champ magnétique. La solution (Fig. I-3-b) consiste à placer sous le porte-cible un noyau de fer doux de grande perméabilité, se prolongeant à l'extérieur de l'enceinte : une deuxième bobine de champ magnétique (B) concentre alors les lignes de champ et la densité du plasma au niveau de la cible se trouve multipliée par un facteur 10.

On trouve des analogies entre ce système et divers procédés commercialisés par exemple sous le nom de "cathode magnétron" (Fig. I-4). Dans ce cas, la densité du plasma est augmentée en produisant un champ magnétique au voisinage de la cible mais parallèlement à celle-ci, grâce à des aimants permanents placés sous la cible. Ces procédés présentent

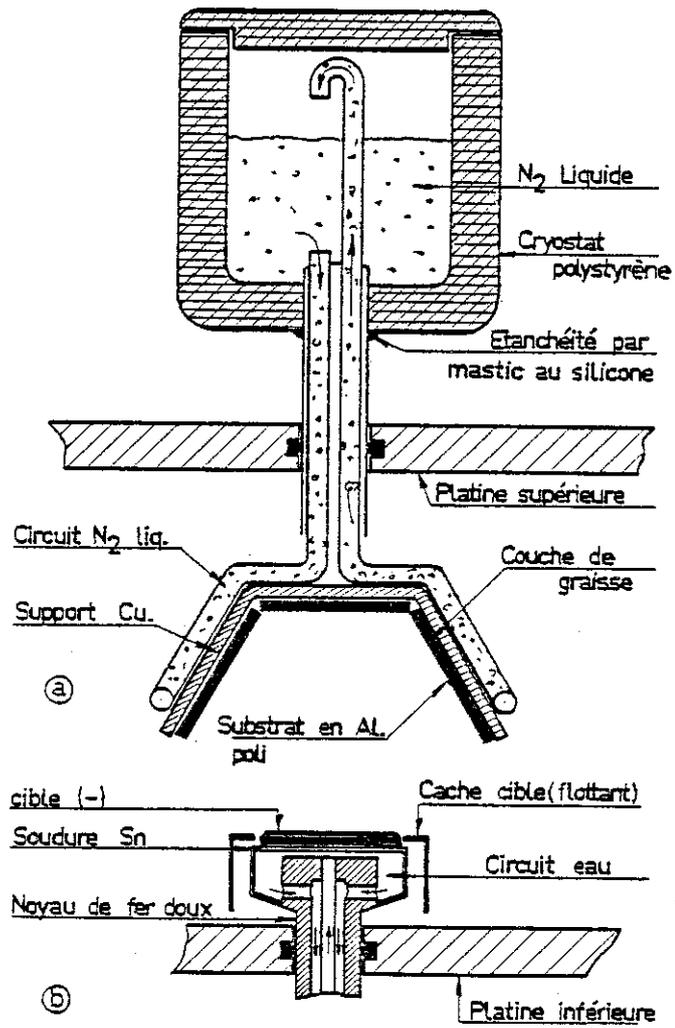
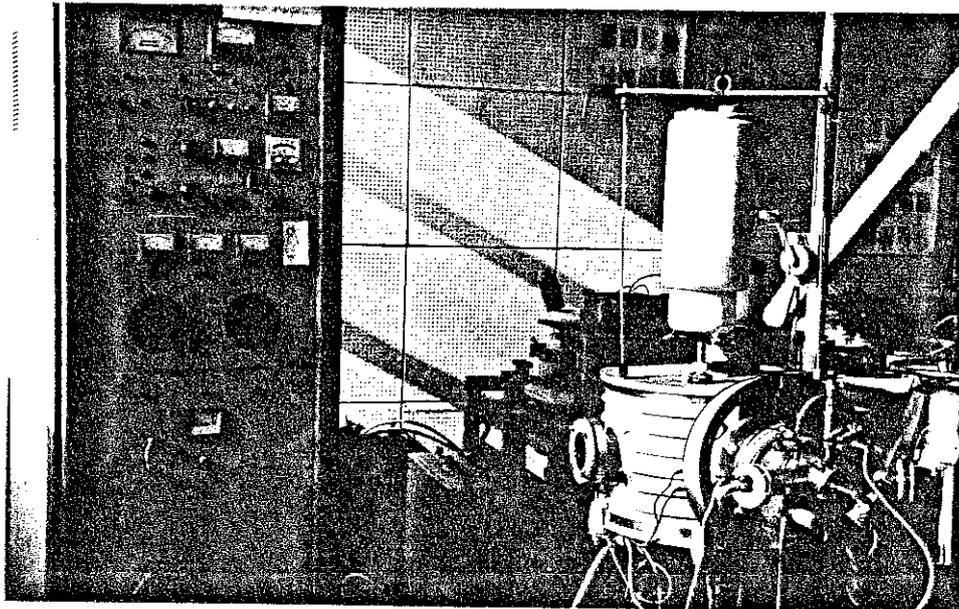


Figure I-5 : Ensemble porte-substrat (a) et ensemble porte-cible (b).



Appareillage utilisé.

deux inconvénients majeurs : i) le taux d'ionisation est très sensible à l'épaisseur de la cible car le champ magnétique diminue très vite avec la distance ; ii) une cible magnétique canalise les lignes de champ et rend le système absolument inefficace (Fig. I-4-b).

Le procédé employé dans notre cas (Fig. I-3-b) produit un champ perpendiculaire à la cible. L'efficacité de la concentration des lignes de champ n'est donc pas affectée, bien au contraire, par la perméabilité de la cible.

c - Refroidissement des cibles

En fonctionnement normal (1500 V et 0,2 A), la puissance calorifique dans une cible de 15 cm² de surface est de 20 W/cm². En cas de mauvais refroidissement, la cible peut atteindre son point de fusion. Un simple collage sur support refroidi à l'eau est insuffisant ; il est nécessaire de souder la cible sur son support. Un dépôt de quelques microns d'argent sur la face arrière de la cible a en général été indispensable pour permettre une soudure à l'étain.

d - Substrat

Pour la plupart des mesures, il est indispensable d'obtenir l'échantillon seul, sans substrat. L'expérience a montré que les dépôts sur substrats en aluminium poli refroidis à l'azote liquide adhèrent peu et se décolent en général facilement une fois revenus à la température ambiante. En cas de difficultés de démoulage, la solution consiste à recouvrir préalablement le substrat d'une mince couche de graisse au silicone.

Le porte substrat est schématisé sur la figure I-5. Il est constitué d'un support en cuivre sur lequel se fixent 3 plaques d'aluminium poli de 5 x 10 cm². Le contact thermique est assuré par une couche de graisse à vide. Au dos du support en cuivre est soudé un circuit à azote liquide. Les extrémités de ce circuit aboutissent à l'extérieur de l'enceinte, à l'intérieur d'un réservoir. La circulation de l'azote liquide dans le circuit se fait naturellement, de l'extrémité basse vers l'extrémité haute, grâce à la force ascendante des bulles de gaz.

Dans la géométrie adoptée, le porte substrat vu de la cible couvre un angle solide important. On a pu mesurer que la masse déposée

correspondait au 1/3 de la masse pulvérisée. Avec une telle surface de substrat, un dépôt de 50 μ donne un volume total d'échantillon de 0,75 cm^3 , ce qui correspond à une masse de 6 grammes pour un matériau de densité 8. Selon la nature des éléments à pulvériser, ces performances sont obtenues en des temps variant de 5 à 15 heures.

I-1-4 - Préparation des cibles

Pour obtenir des dépôts suffisamment épais avec des temps de pulvérisation raisonnables, la cible doit présenter une surface suffisante au bombardement ionique. D'une manière habituelle, le matériau à pulvériser se présente sous la forme d'un disque de 40 à 50 mm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur. Selon les difficultés métallurgiques rencontrées, quatre méthodes de préparation ont été utilisées :

a - Cibles fondues en creuset

Les constituants sont fondus dans des creusets en alumine sous atmosphère d'argon dans un four à induction haute fréquence. Il est difficile d'obtenir des cibles de grand diamètre. La tension superficielle (notamment avec l'yttrium) empêche l'alliage de s'étaler dans le creuset ; il est alors nécessaire d'avoir des masses importantes de matière.

Cette méthode n'est valable que lorsque la température exigée ne dépasse pas 1100°C, température à partir de laquelle l'alumine du creuset est attaquée par la terre rare. Ce procédé de fabrication a été abandonné lorsque la méthode suivante a été opérationnelle au service de cristallogénèse du laboratoire.

b - Cibles coulées

Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre divisé en secteurs refroidis à l'eau. Celui-ci est placé au centre d'un enroulement alimenté par un générateur de courant haute fréquence. Les constituants, placés dans un champ d'induction électromagnétique, sont alors soumis à des courants induits qui les portent à leur température de fusion. Ces forces électromagnétiques contrebalancent partiellement l'action de la pesanteur ; elles conduisent à un brassage

des constituants et assurent une bonne homogénéisation du composé. Lorsque l'alliage est jugé bien homogène, on ouvre le fond du creuset et l'alliage en fusion tombe sur une sole froide. Par cette méthode dite de "creuset froid", on a obtenu des cibles de 45 mm de diamètre.

c - Cibles frittées

La plupart des alliages-cibles qui nous intéressent sont fragiles et sensibles aux chocs thermiques; lors du refroidissement certaines cibles obtenues par coulée en creuset froid se cassent. La solution adoptée est la méthode de frittage mise au point par R. Perrier de la Batie. Les morceaux d'alliage sont réduits en poudre; le broyage se fait sous argon dans un vibrobroyeur Aurec à disques oscillants en acier; la poudre, mélangée à du pentane pour éviter l'oxydation est ensuite pressée en forme de disque sous une pression de 7000 kg/cm^2 . Ce disque est alors placé dans un four pour y être recuit plusieurs heures sous vide secondaire à une température proche de la température de fusion de l'alliage. Les dimensions finales sont: 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

Des cibles d'yttrium-nickel, d'yttrium-cobalt et d' ErCo_2 ont notamment été obtenues par cette méthode.

d - cibles composites

Elles sont formées par la juxtaposition des composants de l'alliage à obtenir. Pratiquement, on part d'un disque de métal 3d pur, de dimensions égales à celles d'une cible. Le métal 4f est disponible sous forme de cylindres de 6 mm de diamètre. La matrice de métal 3d est percée de trous dans lesquels sont enfoncés de petits rondins de terre rare. Leur nombre est fonction de la composition de la cible désirée. L'intérêt de ce procédé est d'obtenir rapidement une série de dépôts à composition croissante en terre rare par adjonction progressive de rondins à partir d'une matrice 3d unique.

Cette méthode a été employée pour les alliages $\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_x$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ pour les faibles concentrations en yttrium ($x > 90 \%$). On pourrait s'attendre à des défauts dans l'homogénéité des couches. Des mesures par microsonde de Castaing sur l'alliage $\text{Y}_{0,03}\text{Ni}_{0,97}$ ont révélé une très grande homogénéité, aussi bien en surface qu'en épaisseur.

I-2 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

La caractérisation des matériaux amorphes se fait par la recherche de traits particuliers qui les distinguent des solides cristallins ou des liquides. Cette distinction porte essentiellement sur deux aspects : l'aspect structural et l'aspect thermodynamique.

I-2-1 - Expérience de diffusion

Le caractère amorphe des échantillons a été vérifié par diffusion, soit de rayons X, soit de neutrons.

Sur un cliché obtenu avec la radiation $K \alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,936 \text{ \AA}$) par transmission à travers une couche très mince (5 à 10 μ), on observe quelques anneaux flous et larges (figure I-6).

Dans les expériences de diffusion des neutrons, la courbe représentant l'intensité diffusée en fonction de l'angle ne présente pas de pics de diffraction, mais de fortes modulations d'amplitude (figure I-7). Une étude détaillée fera l'objet du chapitre II.

I-2-2 - Cristallisation

Pour connaître les domaines de stabilité en température et en composition, nous avons effectué des mesures d'analyse thermique différentielle. L'apparition d'une chaleur de transformation reflète le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé.

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer D.S.C.-2 mis à notre disposition au Groupe des Transitions de Phase à Grenoble*. Le calibrage est fait avec un échantillon de référence (indium) dont la chaleur et la température de fusion sont bien connues ($T_f = 429,78 \text{ K}$ et $\Delta H = 6,79 \text{ cal/g}$). Les échantillons sont enfermés dans des capsules d'aluminium scellées. Les températures initiale et finale sont programmées (respectivement 350 et 750 K dans la plupart des cas) ainsi que la vitesse d'échauffement (40°/minute dans nos mesures). Dans chaque expérience, nous avons effectué deux montées en température ; un premier échauffement sur l'échantillon initialement amorphe et un deuxième sur le même échantillon, alors qu'il a cristallisé. Pour l'alliage Y-Ni le plus riche en nickel (1,8 % d'yttrium), les deux enregistrements sont

* Nous remercions Mr. Devenyi pour l'aide qu'il nous a apportée.

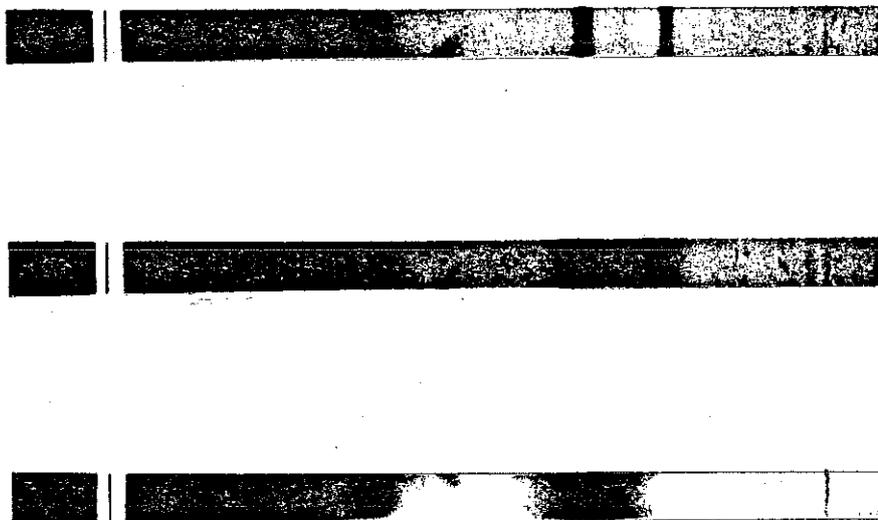


Figure I-6 : Diagrammes de Debye obtenus par transmission avec la raie $K\alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,936 \text{ \AA}$)

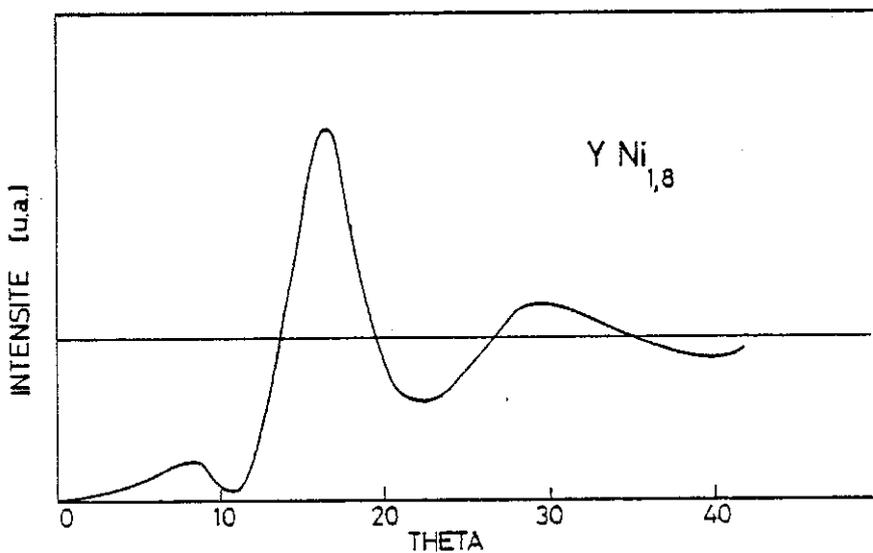


Figure I-7 : Intensité diffusée de neutrons ($\lambda = 1,218 \text{ \AA}$).

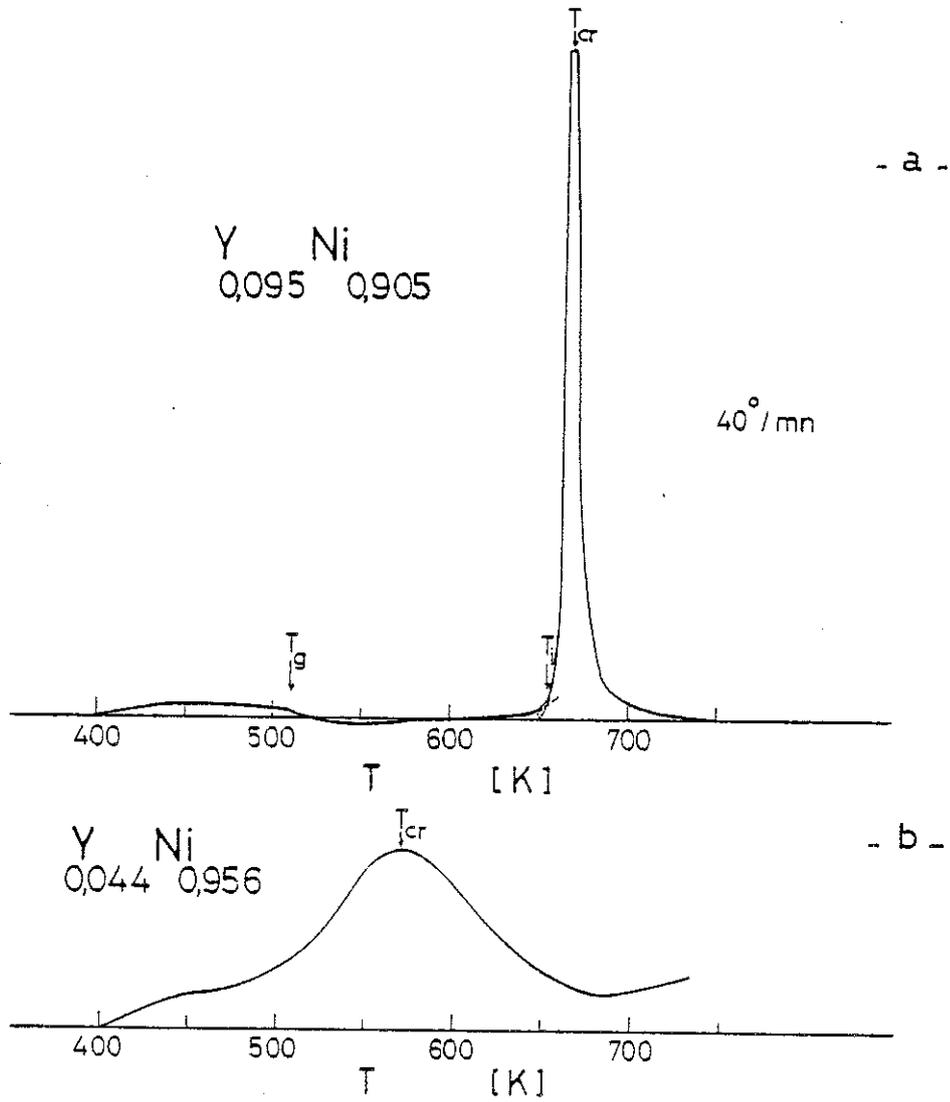


Figure I-8 : Résultats typiques obtenus par analyse thermique différentielle.

identiques. Pour les autres concentrations, moins riches en nickel, le premier diagramme présente un pic exothermique marqué alors que le second est pratiquement plat ; la différence entre ces deux courbes représente la chaleur libérée lors du processus de cristallisation ; la figure I-8-a montre le résultat ainsi obtenu pour l'échantillon avec 9,5 % d'yttrium . Le point d'inflexion à $T_g = 510$ K est dû à la transition vitreuse ; le pic centré à $T_{cr} = 666$ K correspond à la transformation exothermique qui commence à la température $T_i = 654$ K pour la vitesse d'échauffement de 40 K/mn. Ce pic de cristallisation est très fin et intense : l'intervalle de températures où s'effectue cette transformation ne dépasse pas 20 degrés. Dans le cas de cet alliage, la cristallisation s'effectue en une seule étape. La chaleur libérée avant la transition vitreuse, entre 400 et 510 K, peut être expliquée par la relaxation des états de contrainte dus à la préparation de l'alliage amorphe ; cette transformation est irréversible. La chaleur libérée après 690 K est certainement due au grossissement des grains dans la phase cristallisée. Les diagrammes obtenus dans le cas d'alliages plus riches en nickel, présentent un pic moins marqué et plus étalé , comme le montre la figure I-8-b pour l'alliage $Y_{0,044}Ni_{0,956}$. Dans ce dernier cas, il est difficile d'isoler l'enthalpie de cristallisation à partir de l'aire intégrée du pic exothermique. Aussi, pour tous les échantillons, nous avons considéré l'enthalpie totale ΔH_T libérée lors du processus de cristallisation. Les valeurs de T_{cr} , T_g (lorsqu'elle a pu être observée) et ΔH_T sont rassemblées dans le tableau I-1 :

% Ni	95,6	95	93	90,5	87,3	83,3	76,3	75,5	75	72	64
T_{cr} K	565	572	682	666	719	673	675	693	709	705	618
T_g K				510	520				635	625	
ΔH_T cal./at.g	1090	1390	1860	1560		3220	3500	3760		3800	2990

Il aurait été intéressant de comparer la chaleur de cristallisation de ces alliages amorphes avec la chaleur de fusion des composés cristallisés Y-Ni, de manière à étudier la similitude entre l'état amorphe et l'état liquide. Malheureusement aucune valeur expérimentale n'a

été trouvée dans la littérature. Pour quelques composés Y-Ni, Miedema (1976), a seulement calculé la chaleur de formation des alliages solides (par exemple 9 K cal./at.g pour YNi_3)

I-2-3 - Analyse chimique, densité et homogénéité

La composition chimique des couches a été déterminée par absorption atomique par P. Amiot au CRTBT (Centre de Recherches sur les Très Basses Températures). Dans la plupart des cas, seul un des deux constituants a été dosé. Cette méthode, très sensible, a cependant l'inconvénient d'exiger une masse d'échantillons importante (~ 100 mg) et d'être destructive.

La densité a été mesurée sur trois échantillons obtenus en grande quantité :

amorphe	{	GdNi ₃ 7,07	YNi _{1,8} 6,8	ErCo ₂ 6,44	g/cm ³
cristallisé	{	GdNi ₃ 9,42	YNi ₂ 7,38	ErCo ₂ 10,41	g/cm ³

La méthode du densitomètre utilisée ici (avec l'eau distillée) n'est pas très précise ; elle met cependant en évidence une densité macroscopique plus faible dans l'échantillon amorphe que dans le composé cristallisé correspondant.

L'homogénéité a été testée par deux méthodes. A l'échelle macroscopique, l'échantillon $Y_{0,03}Ni_{0,97}$ observé avec une sonde de Castaing a révélé une très bonne homogénéité aussi bien en surface que dans l'épaisseur. A l'échelle atomique la diffusion des rayons X aux petits angles a permis d'analyser plusieurs de nos échantillons Y-Ni. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Métallurgie Physique à Poitiers (A.M. Flank et A. Naudon, 1980). Pour les trois échantillons $Y_{0,237}Ni_{0,763}$, $Y_{0,245}Ni_{0,755}$ et $Y_{0,25}Ni_{0,75}$ les fluctuations de densité $\Delta\rho$ ont été estimées à 15 % à partir du fond de Laue.

I-3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale dans des champs statiques produits par un électroaimant ($H_{\max} = 26$ kOe), par une bobine supraconductrice ($H_{\max} = 60$ kOe) ou par une bobine sans fer de type Bitter ($H_{\max} = 150$ ou 190 kOe). Quelques mesures à très basses températures ont été effectuées au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures avec J.L. Tholence.

Les installations les plus souvent utilisées ont été celle du Service National des Champs Intenses (Rub et al., 1974) et, au Laboratoire Louis Néel, l'appareillage automatisé par P. Lethuillier. La résolution en aimantation de ces deux systèmes de mesure est respectivement de $2,25 \cdot 10^{-3}$ et $0,64 \cdot 10^{-3}$ u.e.m. La masse des échantillons étudiés est comprise entre 100 et 900 mg.

Les mesures de susceptibilité ont été effectuées sur une balance de translation mise au point par P. Lethuillier. Dans le champ maximum de 6900 Oe, la résolution en susceptibilité est de $2,5 \cdot 10^{-9}$ u.e.m./Oe.

Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées par P. Garoche au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay sur certains de nos échantillons amorphes. L'installation utilise une méthode à flux thermique modulé. Elle permet de déterminer la chaleur spécifique entre 0,3 K et 30 K, dans des champs magnétiques pouvant atteindre 74 KOe.

Des mesures de spectroscopie Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire des Intéractions Hyperfines au CENG sur un appareillage mis au point par J. Chappert. Les sources radioactives sont le ^{57}Co et le ^{161}Tb pour étudier respectivement les résonances du ^{57}Fe et du ^{161}Dy . Les spectres Mössbauer peuvent être obtenus pour des températures comprises entre 4 et 300 K. Pour les expériences sous champ magnétique, l'échantillon est placé au centre d'une bobine supraconductrice ($H_{\max} = 50$ kOe).

Des expériences de diffusion de rayons X ont été effectuées à Orsay, au Laboratoire de Physique des Solides, en collaboration avec J.F. Sadoc ; un diffractomètre à détecteur solide a été utilisé, équipé d'un tube au molybdène.

Pour les expériences de diffusion de neutrons, à l'Institut Laue Langevin, nous avons utilisé le diffractomètre D_{1B} , équipé d'un monochromateur au germanium ($\lambda_n = 1,218 \text{ \AA}$). Le détecteur est un multi-détecteur de 80° d'ouverture.

Enfin, une expérience de diffusion de neutrons polarisés a été effectuée à l'ILL sur le diffractomètre D_5 mis au point par J. Schweizer et F. Tasset et décrit par J.X.Boucherle (1977). Des alliages de FeCo et $Cu_2 Mn Al$ servent respectivement de monochromateur et d'analyseur de polarisation. Une bobine radiofréquence permet le renversement du spin des neutrons polarisés.

C H A P I T R E II

MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE LOCAL DANS LES

ALLIAGES AMORPHES R-M₂

II-1 - <u>INTRODUCTION</u>	23
II-2 - <u>STRUCTURE ATOMIQUE DANS L'ALLIAGE YNi₂</u>	24
II-2-1 - Rappels théoriques	
II-2-2 - Conditions expérimentales	
II-2-3 - Résultats expérimentaux	
II-2-4 - Analyse	
II-2-5 - Conclusion	
II-3 - <u>ETUDE AUX NEUTRONS DES CORRELATIONS MAGNETIQUES DANS</u> <u>L'ALLIAGE ErCo₂</u>	31
II-3-1 - Introduction	
II-3-2 - Principes de l'expérience de diffusion des neutrons polarisés sur ErCo ₂	
II-3-3 - Conditions expérimentales	
II-3-4 - Résultats expérimentaux	
II-3-5 - Analyse	
II-4 - <u>CONCLUSION</u>	37

CHAPITRE II

MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE LOCAL

DANS LES ALLIAGES AMORPHES $R-M_2$

II-1 - INTRODUCTION

Les matériaux amorphes s'apparentent à la fois aux liquides dans lesquels les atomes sont en désordre et aux solides cristallins dans lesquels le mouvement des atomes autour d'une position d'équilibre est réduit. Les premières études réalisées sur du silicium ou du germanium amorphe ont montré que l'arrangement des atomes n'est pas complètement désordonné ; en particulier la liaison covalente entre atomes voisins et l'unité de base tétraédrique sont conservées à l'état amorphe (Polk, 1970). Dans les alliages amorphes intermétalliques l'encombrement stérique et l'existence de forces de liaison interatomiques impliquent que certains arrangements sont plus probables que d'autres. La connaissance de la répartition des atomes est nécessaire à l'analyse des propriétés physiques observées.

Les premières études de diffusion sur des alliages amorphes terre rare-métal de transition ont été réalisées par Cargill (1974) et Rhyne et al. (1974) respectivement sur $GdFe_2$ et $TbFe_2$. Ces auteurs ont conclu que les atomes sont essentiellement répartis au hasard. Cependant O'Leary (1975), reprenant l'analyse de ces résultats, a suggéré que l'ordre local présente certaines similitudes avec celui observé dans les phases de Laves cristallisées.

Nous avons étudié la structure atomique des alliages amorphes de type $R M_2$ par des expériences de diffusion de rayons X et de neutrons sur l'alliage YNi_2 . Nous avons ainsi mis en évidence, comme nous le décrivons dans ce chapitre, un ordre préférentiel des atomes. La structure locale est donc différente d'une structure compacte totalement désordonnée. De telles expériences permettent d'obtenir à partir des fonctions radiales de répartition de paires, les distances entre paires d'atomes voisins et les nombres de coordinance. Utilisant la technique de diffusion de neutrons par analyse de polarisation, nous avons alors recherché et observé effectivement dans l'alliage $ErCo_2$, une corrélation entre les directions de facile aimantation d'atomes voisins, c'est-à-dire entre les directions cristallographiques.

II-2 - STRUCTURE ATOMIQUE DANS L'ALLIAGE YNi_2

Le numéro atomique de l'yttrium étant bien supérieur à celui du nickel, dans YNi_2 les rayons X sont diffusés surtout par les atomes de terre rare. Par contre, dans une expérience de diffusion avec les neutrons, l'intensité diffusée est essentiellement due aux atomes de nickel : la longueur de Fermi du nickel ($b_{Ni} = 1,03.10^{-12}$ cm) est plus grande que celle de l'yttrium ($b_Y = 0,765.10^{-12}$ cm). Les informations données par ces deux expériences, respectivement aux rayons X et aux neutrons, sont donc complémentaires.

II-2-1 - Rappels théoriques

L'intensité diffusée par une structure désordonnée a été calculée par Debye dans l'hypothèse de la diffusion élastique (voir Guinier, 1964). Dans un solide amorphe, la répartition des directions interatomiques est supposée isotrope. Aussi, en faisant une moyenne angulaire, l'intensité diffusée a pour expression générale :

$$I(k) = N p^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j p_i p_j \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (II-1)$$

avec
$$p^2 = \frac{1}{N} \sum_i p_i^2$$

où k est le module du vecteur de diffusion, r_{ij} est le module du vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ entre deux atomes i et j ; p_i , le pouvoir diffusant d'un atome est égal à $f_i(k)$, facteur de forme atomique dans le cas des rayons X, et à b_i , longueur de Fermi dans le cas des neutrons ; N est le nombre

total d'atomes.

Dans le cas qui nous intéresse d'un alliage binaire avec $c_1 N$ atomes de type 1 et $c_2 N$ atomes de type 2, de pouvoirs diffusants respectifs p_1 et p_2 , l'intensité cohérente diffusée par l'alliage de N atomes s'écrit :

$$I(k) = N (c_1 p_1^2 + c_2 p_2^2) + N c_1^2 p_1^2 y_{11} + N c_2^2 p_2^2 y_{22} + 2 N c_1 c_2 p_1 p_2 y_{12} \quad (\text{II-2})$$

y_{11} , y_{22} et y_{12} sont trois fonctions partielles définies par :

$$y_{ij} = \frac{1}{N c_i c_j} \sum_{i \neq j} \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (\text{II-3})$$

En introduisant le terme de Laue lié à la présence de deux types d'atomes diffuseurs, $I_{\text{Laue}} = N c_1 c_2 (p_1 - p_2)^2$ et en normalisant par rapport au carré du facteur de diffusion moyen $(c_1 p_1 + c_2 p_2)$, la fonction d'interférence totale s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(k) &= \frac{I(k) - I_{\text{Laue}}}{N(c_1 p_1 + c_2 p_2)^2} - 1 \\ &= \frac{1}{(c_1 p_1 + c_2 p_2)^2} (c_1^2 p_1^2 y_{11} + c_2^2 p_2^2 y_{22} + 2 c_1 c_2 p_1 p_2 y_{12}) \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

La transformation de Fourier des trois fonctions partielles $y_{ij}(k)$ permet d'obtenir les trois fonctions partielles de distribution radiale réduites $w_{ij}(r)$:

$$\begin{aligned} w_{ij}(r) &= \frac{1}{2 \pi^2 \rho_0} \int_0^\infty k y_{ij}(k) \sin(kr) dk \\ &= r \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{c_i \rho_0} - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

$c_i \rho_{ij}(r)$ est la probabilité de trouver un atome j à la distance r d'un atome i ; ρ_0 est la densité moyenne de l'alliage et $\rho_{ij}(r)$ la densité atomique locale.

II-2-2 - Conditions expérimentales

L'échantillon utilisé pour l'expérience aux rayons X était formé de deux plaquettes d'environ 35 μ . Lors de l'expérience aux neutrons, l'échantillon formé de 34 plaquettes superposées avait une masse de 3,1 g et une épaisseur de 1,2 mm. La densité moyenne de l'échantillon

est de $6,8 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ (chapitre I), environ 8 % plus faible que celle du composé cristallisé YNi_2 . L'analyse chimique de l'alliage étudié correspond à la formule $\text{YNi}_{1,85}$.

Lors de l'expérience aux rayons X, réalisée en collaboration avec J.F. Sadoc du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, nous avons utilisé la radiation K_β ($0,632 \text{ \AA}$) du molybdène pour les mesures effectuées par transmission aux petits angles ($2\theta = 5^\circ$ à 16°) et la raie K_α ($0,711 \text{ \AA}$) pour les mesures par réflexion aux angles plus grands ($2\theta = 4,5^\circ$ à 139°). La valeur maximale atteinte du vecteur de diffusion, k_{max} , est de 15 \AA^{-1} . Le phénomène de fluorescence entre la raie de l'yttrium à $0,741 \text{ \AA}$ et la raie K_α du molybdène est éliminé par l'utilisation d'un détecteur solide pour le comptage des rayons X. La correction de polarisation a été effectuée par multiplication des valeurs expérimentales par $2/(1 + \cos^2 \theta)$.

Lors de l'expérience avec les neutrons, la longueur d'onde utilisée était de $1,218 \text{ \AA}$, ce qui nous a permis d'enregistrer les spectres d'intensité diffusée jusqu'à la valeur $k_{\text{max}} = 10 \text{ \AA}^{-1}$. Pour chaque série de mesures, nous avons enregistré l'intensité diffusée par les neutrons dans le cas de l'échantillon sur son porte-échantillon, du porte-échantillon vide, enfin de l'échantillon recouvert de cadmium. De plus, nous avons mesuré le coefficient de transmission de l'échantillon ; sa valeur est $0,952$. L'ensemble de ces mesures permet d'évaluer le bruit de fond qui doit être retranché de l'intensité diffusée. La contribution due à la diffusion multiple, évaluée à l'aide des calculs de Vineyard (1954), et la diffusion nucléaire incohérente due au nickel ($\sigma_{\text{inc}} = 4,67$ barns ; $\sigma_{\text{totale}} = 18$ barns) sont indépendantes de k et représentent $1/3$ environ de la diffusion totale. Enfin, la contribution inélastique à la diffusion due aux mouvements atomiques, calculée dans le modèle de Placzek (1952), est négligeable dans les conditions expérimentales.

II-2-3 - Résultats expérimentaux

Les fonctions d'interférence réduites $F(k) : \mathcal{J}(k)$ obtenues après correction sont représentées sur les figures II-1-a et c. Les courbes obtenues par diffusion des rayons X et des neutrons ont des allures générales très semblables, avec un premier pic centré à $k \sim 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ et un second à environ 5 \AA^{-1} , qui présente un épaulement. Dans le cas des neutrons, un pic de faible intensité est observé à $k = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$. Il est réminiscent d'une raie de surstructure dans un

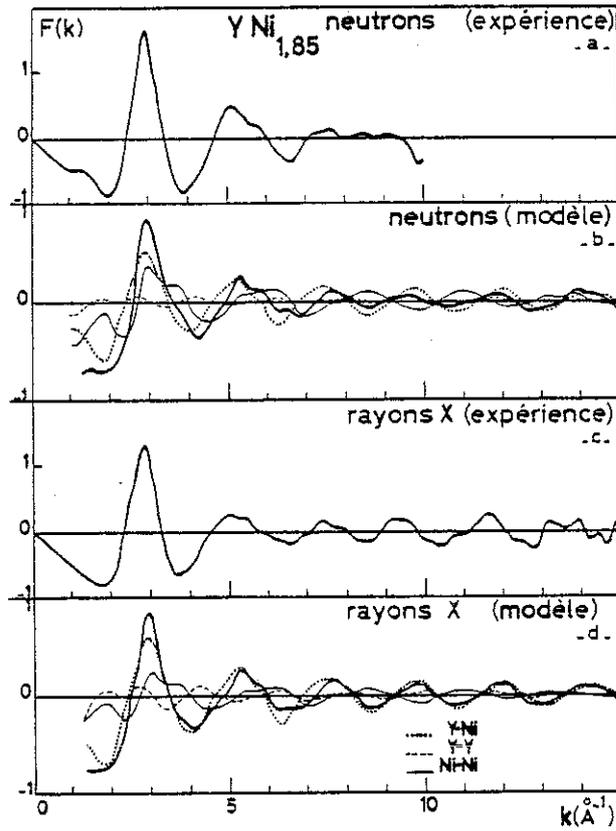


Figure II-1 : Fonctions d'interférence $F(k)$ expérimentales et calculées.

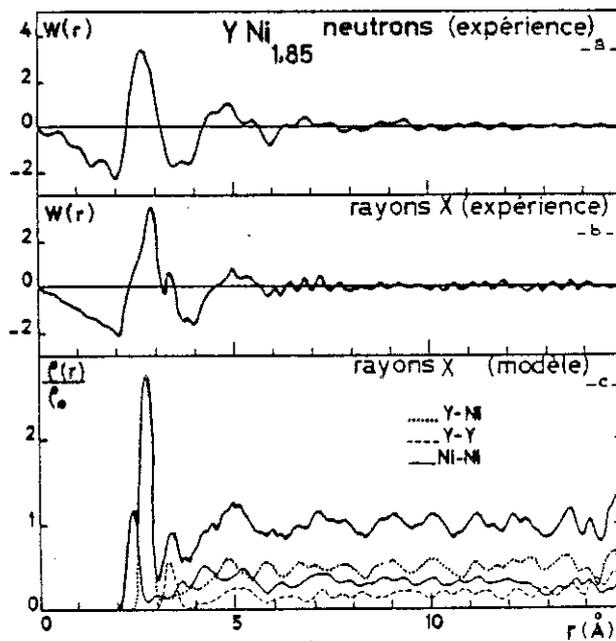


Figure II-2 : Fonctions $w(r)$ expérimentales et fonctions $\rho(r)/\rho_0$ calculées.

composé cristallisé. Nous avons porté dans le tableau II-1 ci-dessous la contribution de chaque type de paires d'atomes aux fonctions d'interférence :

alliage	contribution à la diffusion des rayons X		contribution à la diffusion nucléaire	
YNi _{1,85}		%		%
Ni-Ni	$\sim c_{Ni}^2 f_{Ni}^2$	32,6	$\sim c_{Ni}^2 b_{Ni}^2$	51
Y-Y	$\sim c_Y^2 f_Y^2$	18,4	$\sim c_Y^2 b_Y^2$	8,2
Ni-Y	$\sim 2 c_{Ni} c_Y f_{Ni} f_Y$	49	$\sim 2 c_{Ni} c_Y b_{Ni} b_Y$	40,8

TABLEAU II-1

Les paires Ni-Y forment la contribution essentielle à la fonction d'interférence des rayons X ; de même les paires Ni-Ni dans le cas des neutrons.

Les fonctions de distribution radiale réduites $w(r)$, déduites des fonctions $F(k)$ par transformation de Fourier, sont représentées sur la figure II-2. En raison de la valeur plus grande de k_{max} (15 \AA^{-1}) dans l'expérience des rayons X, la résolution de la fonction de distribution radiale correspondante est meilleure que pour celle obtenue aux neutrons. Les deux fonctions $w(r)$ présentent un pic important centré à $2,8 \text{ \AA}$ avec un épaulement à $2,45 \text{ \AA}$, et un autre pic plus petit à $3,4 \text{ \AA}$. Les oscillations observées aux faibles valeurs de r ($< 2 \text{ \AA}$) sont dues à des effets de coupure lors de la transformation de Fourier ; au-delà de 6 \AA , nous n'observons aucun caractère de structure significatif.

II-2-4 - Analyse

Les fonctions d'interférence observées aux rayons X et aux neutrons ont la même allure et présentent en particulier un épaulement sur le deuxième pic, caractéristique de la plupart des alliages métalliques amorphes (Cargill III, 1975). Le pic de faible intensité observé à $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ dans la fonction $F(k)$ de YNi₂ obtenue avec les neutrons peut être attribué à un ordre préférentiel des atomes. Il n'est pas observé

dans la fonction $F(k)$ obtenue aux rayons X en raison de la faible valeur du pouvoir diffusant du nickel.

Les positions des trois premiers maxima des fonctions de distribution radiale $w(r)$ peuvent être attribuées aux premières distances interatomiques M-M, M-R et R-R (M : métal de transition et R : terre rare). Les distances obtenues sont reportées dans le tableau II-2 et comparées aux diamètres de Goldsmidt et aux distances rencontrées dans la phase de Laves RM_2 dans laquelle cristallise le composé YNi_2 . A l'état amorphe, les distances observées sont courtes, inférieures aux diamètres de Goldsmidt, indiquant que l'assemblage atomique est compact.

	premières distances			nombres de coordination		
	cristallisé	amorphe	diamètre de Goldsmidt	cristallisé	modèle amorphe	statistique
Y-Y	3,11	3,40	3,60	4	4	5,6
Y-Ni	2,98	2,80	3,04	12	12	10,4
Ni-Y				6	5*	4,2
Ni-Ni	2,54	2,45	2,48	6	5,5	7,8

TABLEAU II-2

La distance R-M est inférieure à la moyenne des deux autres distances : le modèle de sphères dures semble inapproprié. La distance R-R est plus grande que celle, particulièrement courte, existant dans la phase de Laves.

Pour interpréter les diagrammes de diffusion observés dans les alliages amorphes, le modèle d'un assemblage compact de sphères dures (Bernal, 1964 ; Finney, 1970) est le plus couramment utilisé. Un tel modèle reproduit en particulier la décomposition du deuxième pic en deux sous-pics. Cependant, pour rendre compte des diagrammes de diffusion dans leur ensemble, il faut introduire certaines règles gouvernant la mise en place des sphères. Sadoc et Dixmier (Sadoc et al., 1973) ont construit le modèle polytétraédrique compact avec des sphères de deux tailles, afin de décrire la structure des alliages métalliques amorphes

métal-métalloïde. Une liaison chimique préférentielle métal-métalloïde a été mise en évidence : deux atomes de métalloïde ne peuvent pas être proche voisins ; un atome non métallique doit être entouré uniquement d'atomes métalliques. La structure d'un tel modèle est moins dense que celle d'un assemblage compact de sphères.

Dans YNi_2 les distances interatomiques observées expérimentalement sont différentes des diamètres de Goldsmidt. Pour interpréter les résultats obtenus, en collaboration avec J.F. Sadoc, nous avons construit un modèle en prenant, par hypothèse, pour les diamètres des sphères les distances interatomiques déduites de l'expérience (Sadoc et Liénard, 1979). La comparaison avec les résultats expérimentaux conduit aux fonctions d'interférence totale et partielles représentées sur la figure II-1 en b et d. L'épaule sur le côté droit du deuxième pic est obtenu par le calcul aussi bien dans le cas des rayons X que dans celui des neutrons. Le "prépic" à $1,45 \text{ \AA}^{-1}$ observé aux neutrons est obtenu par le calcul en supposant que les triangles de terres rares sont interdits. Ainsi, il existe un ordre préférentiel entre l'yttrium et le nickel qui tend à favoriser les paires d'atomes différents. Les nombres de coordination déduits du modèle sont rassemblés dans le tableau II-2. Ils sont plus proches de ceux de l'état cristallisé que des environnements associés à une distribution statistique des atomes. Dans les phases de Laves cristallisées, un atome de terre rare est entouré de 16 atomes ; à l'état amorphe la distance Y-Y est plus grande que le diamètre de la terre rare, mais les distances Ni-Ni et Ni-Y étant réduites, un atome de nickel peut néanmoins avoir 10 à 12 atomes voisins. Les fonctions de densité réduite $\rho(r)/\rho_0$ totale et partielles déduites par transformation de Fourier des fonctions d'interférence sont présentées sur la figure II-2-c.

II-2-4 - Conclusion

Cette étude sur YNi_2 de la structure atomique des alliages amorphes RM_2 révèle que les atomes ne sont pas répartis au hasard. Afin de préciser davantage la nature de l'arrangement atomique dans les amorphes, nous avons recherché s'il existait une possible corrélation entre les directions cristallographiques principales d'atomes voisins par une étude aux neutrons par analyse de polarisation sur l'alliage $ErCo_2$.

II-3 - ETUDE AUX NEUTRONS DES CORRELATIONS MAGNETIQUES DANS L'ALLIAGE
AMORPHE ErCo₂

II-3-1 - Introduction

Cette expérience a été réalisée en collaboration avec B. Boucher du C.E.N. de Saclay et J. Schweizer du C.E.N.G.. L'idée de base est de rechercher une corrélation entre les directions cristallographiques (phénomène structural) par l'intermédiaire de la corrélation qu'elle implique entre les directions de facile aimantation des atomes (phénomène magnétique). L'expérience a été réalisée sur ErCo₂.

Nous avons choisi cet alliage car l'absorption aux neutrons est faible et un champ de 2 kOe est suffisant pour saturer son aimantation : l'alliage est ferrimagnétique avec une température de Curie de 470 K. De fortes interactions d'échange $J_{\text{Co-Co}}$ (~ 1000 K) alignent ferromagnétiquement les moments des atomes de cobalt. Les directions des moments des atomes d'erbium résultent des effets très importants du champ cristallin (≈ 300 K) qui déterminent des directions de facile aimantation réparties dans tout l'espace. Les interactions d'échange $J_{\text{Er-Co}}$ (≈ 50 K) ont alors pour effet de fixer le sens des moments des atomes d'erbium selon cette direction. Les interactions $J_{\text{Er-Er}}$ sont supposées négligeables ; la structure résultante est spérimagnétique (Arrese et al., 1976 ; Rebouillat et al., 1977) (voir schéma II-1 ci-dessous).

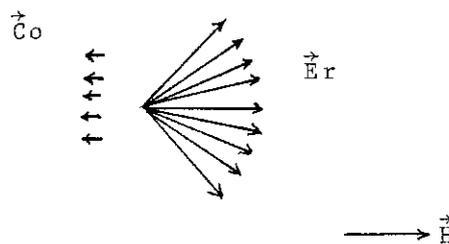


Schéma II-1

Si un champ magnétique \vec{H} est appliqué, les moments des atomes de cobalt s'alignent antiparallèlement à la direction du champ \vec{H} , et les moments des atomes d'erbium se répartissent à l'intérieur d'un cône dont l'axe est celui du champ.

II-3-2 - Principes de l'expérience de diffusion de neutrons polarisés sur ErCo₂

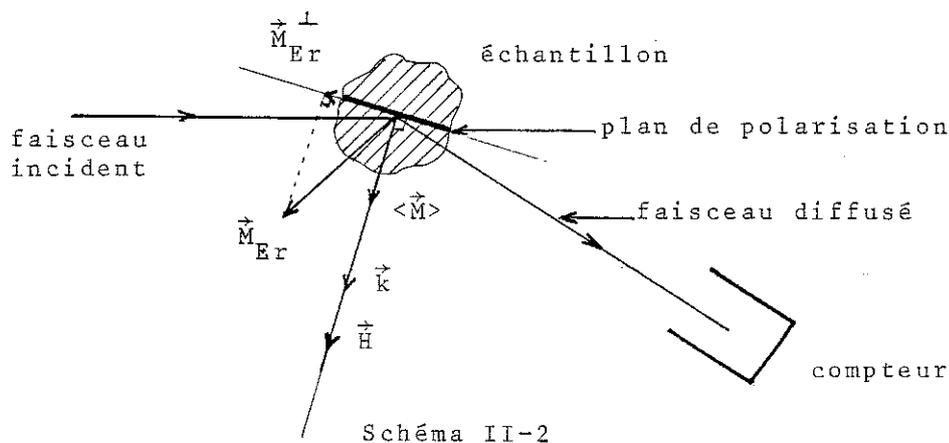
La technique d'analyse de polarisation, décrite par Moon et al. (1969) distingue le processus de diffusion avec retournement de spin et celui sans retournement de spin. Pour simplifier nous ne tenons pas compte de l'amplitude dépendant du spin nucléaire qui, dans le cas de ErCo₂, donne un terme de diffusion incohérente, indépendante du vecteur d'onde \vec{k} . Les amplitudes cohérentes qui interviennent alors sont :

$$U^{\pm\pm} = \bar{b} \mp p f M_z^{\perp} \quad (\text{sans renversement}) \quad (\text{II-6})$$

$$U^{\pm\mp} = - p f (M_x^{\perp} \pm i M_y^{\perp}) \quad (\text{avec renversement}) \quad (\text{II-7})$$

\bar{b} est la longueur de diffusion cohérente de l'atome ; la quantité $p = \frac{Ye^2}{mc^2}$ est égale à $0,27 \cdot 10^{-12}$ cm/ μ_B . Au moment \vec{M} de l'atome est associé un facteur de forme f . \vec{M}^{\perp} est la projection de \vec{M} sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{k} ; l'axe z est parallèle à la direction de polarisation des neutrons. Lorsque les neutrons sont polarisés parallèlement au vecteur de diffusion, la composante selon z de \vec{M}^{\perp} , \vec{M}_z^{\perp} est nulle. L'amplitude cohérente diffusée sans renversement de spin est alors d'origine purement nucléaire et celle avec renversement de spin représente toute la diffusion magnétique.

Lors de l'expérience sur ErCo₂ nous avons, de plus, appliqué un champ magnétique parallèlement au vecteur de diffusion \vec{k} et à la direction de polarisation des neutrons, de façon à saturer l'aimantation spontanée selon le champ (schéma II-2).



Dans une telle géométrie expérimentale, une diffusion magnétique n'est observée que dans le cas d'une structure magnétique non collinéaire.

II-3-3 - Conditions expérimentales

L'échantillon est formé de 20 plaquettes superposées de 36 x 20 mm, d'épaisseur totale 1,7 mm ; elles sont placées dans le cryostat de telle sorte que le champ appliqué soit parallèle à leur surface. Les expériences ont été effectuées au diffractomètre D₅ de l'ILL à la longueur d'onde $\lambda = 0,84 \text{ \AA}$. Les neutrons sont polarisés par un monochromateur de FeCo et analysés après diffusion par un cristal d'Heussler (Cu₂MnAl). La bobine radiofréquence qui permet le renversement des spins des neutrons polarisés est placée avant l'échantillon. Nous mesurons U^{--} quand la bobine est en marche et U^{+-} quand elle est arrêtée. Nous avons vu que M_z^{\perp} (équation II-6) est nulle ; $M_{Er_x}^{\perp}$ et $M_{Er_y}^{\perp}$ sont donc les seules contributions à la diffusion magnétique ; elles n'interviennent que dans la diffusion avec renversement des spins.

Les mesures ont été effectuées à diverses températures entre 8 K et 300 K, pour des valeurs de l'angle de Bragg θ comprises entre 2,5° ($k = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$) et 20° ($k = 5,12 \text{ \AA}^{-1}$). Des mesures réalisées sans échantillon et avec l'échantillon recouvert de cadmium ont permis d'évaluer la contribution du bruit de fond. Les corrections classiques d'appareillage, dues à la polarisation incomplète du faisceau incident et à l'efficacité imparfaite du renversement des spins, ont été effectuées. La dépolarisation du faisceau incident à la traversée de l'échantillon a été évaluée avec un cristal d'Heussler. Au-dessus de 130 K, elle est négligeable ; par contre, elle est importante à basse température : à 8 K le rapport de la polarisation après et avant l'échantillon a été évalué à 0,79.

II-3-4 - Résultats expérimentaux

Après correction, les diagrammes de diffusion sans et avec renversement de spins sont représentés sur la figure II-3 en a et b respectivement. Le diagramme de la diffusion nucléaire cohérente (figure II-3-a) est similaire à celui observé dans YNi₂ (figure II-1) mais la précision des mesures de cette expérience où le flux de neutrons est réduit, est faible. La fonction de distribution radiale nucléaire réduite $w(r)$ obtenue après transformation de Fourier est pré-

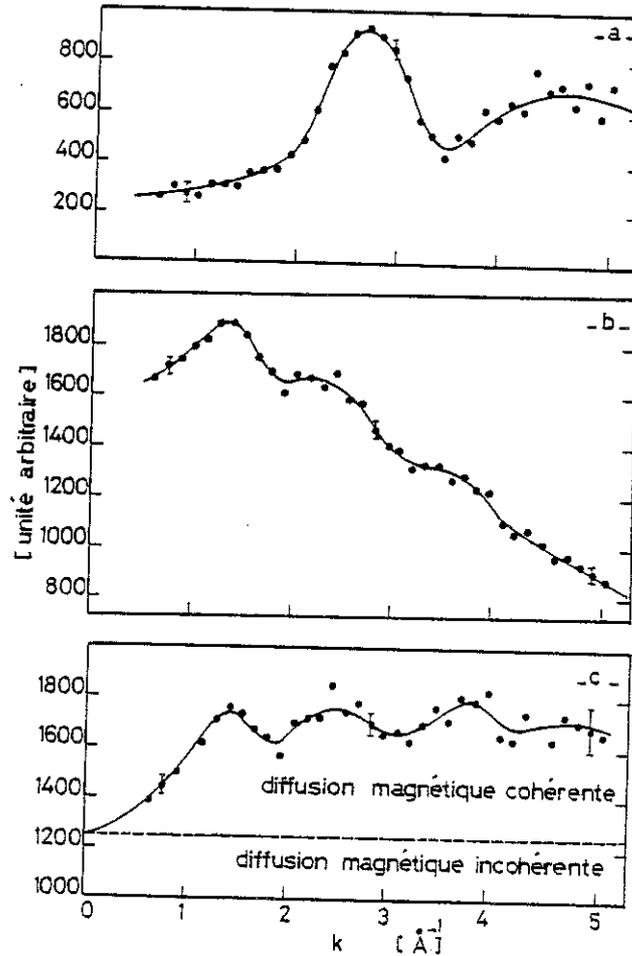


Figure II-3 : Intensité des neutrons diffusés dans l'alliage ErCo_2 en fonction de $k = (4 \pi \sin \theta) / \lambda$: a) sans renversement de spin ; b) avec renversement ; c) comme b) corrigé du facteur de forme de l'erbium, et l'incohérent de spin nucléaire retranché.

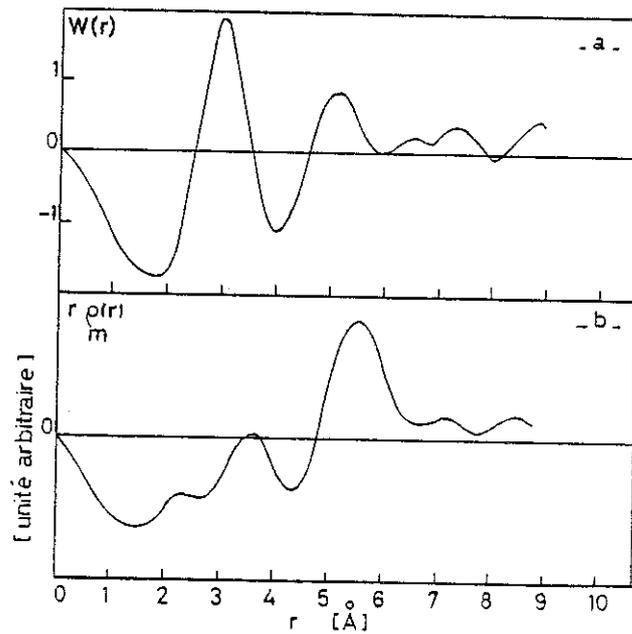


Figure II-4 : a) fonction de distribution radiale réduite $w(r)$; b) fonction $r \rho_m(r)$ où $\rho_m(r)$ est la fonction de densité magnétique.

sentée sur la figure II-4-a. Les mesures d'intensité n'ayant été effectuées que jusqu'à la valeur $k_{\max} = 5,12 \text{ \AA}^{-1}$, la résolution de la fonction $w(r)$ est faible. Elle présente deux pics centrés à 3 et à 5,1 Å, valeurs compatibles avec les distances obtenues lors de l'expérience aux rayons X sur YNi_2 ou sur ErCo_2 (Sadoc et Liénard, 1978).

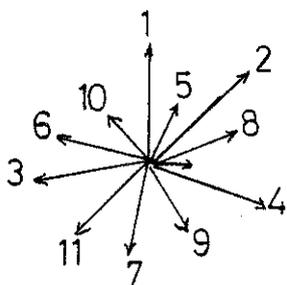
Le diagramme de diffusion obtenu avec renversement de spin, qui correspond à la diffusion d'origine purement magnétique, est présenté sur la figure II-3-b. La décroissance de la diffusion observée lorsque k augmente correspond à celle du carré du facteur de forme de l'erbium. En effet, dans la géométrie de cette expérience, le cobalt ne doit pas participer à la diffusion. Après avoir tenu compte de cette variation du facteur de forme de l'erbium (Stassis et al., 1977) et avoir retranché d'autre part la diffusion incohérente de spin nucléaire, nous obtenons la fonction $I_m(k)$ présentée sur la figure II-3-c. Ce diagramme comprend une partie incohérente indépendante de k et une partie cohérente, qui représente 25 % de la diffusion magnétique totale. Cette diffusion cohérente présente deux pics situés aux mêmes positions que les pics nucléaires et deux autres situés, l'un à une valeur moitié de la position du premier pic nucléaire et l'autre entre les positions des deux maxima nucléaires.

Après transformation de Fourier de $I_m(k)$, nous obtenons la fonction densité magnétique $\rho_m(r)$, présentée sur la figure II-4-b. Un premier pic à 3,6 Å correspond à la première distance Er-Er (3,45 Å). Le second pic magnétique très intense est situé à 5,6 Å, distance qui sépare des atomes d'erbium seconds voisins (Sadoc et Liénard, 1978).

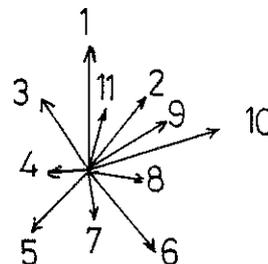
II-3-5 - Analyse

Dans cette expérience nous avons mis en évidence une partie importante de diffusion magnétique incohérente. Cependant, une diffusion cohérente magnétique est présente qui atteint 25 % de l'intensité magnétique totale et qui doit donc être attribuée à des moments magnétiques corrélés. Dans la structure spérimagnétique précédemment décrite, en raison de l'influence du champ moléculaire dû aux atomes de cobalt, les directions des moments des atomes d'erbium sont effectivement corrélées. Mais les projections de la composante des moments d'erbium dans le plan

de diffusion, qui est perpendiculaire à la direction des moments des atomes de cobalt, sont totalement aléatoires (schéma II-3-a ci-dessous).



a) pas de corrélation entre les directions d'aimantation.



b) corrélation entre les directions d'aimantation.

Schéma II-3

Or, la diffusion magnétique cohérente que nous observons résulte de cette composante des moments dans le plan de diffusion. La corrélation associée à ce phénomène ne peut provenir que d'une corrélation entre les directions cristallographiques, (schéma II-3-b).

Il reste à interpréter dans le diagramme de diffusion magnétique cohérente la présence simultanée de pics situés aux mêmes positions que les pics nucléaires, correspondant à un ordre ferromagnétique, et de pics situés à des positions intermédiaires, correspondant à un ordre antiferromagnétique. Pour cela nous devons supposer que, à l'interaction $J_{\text{Er-Co}}$ qui, comme nous l'avons vu, tend à aligner antiparallèlement les spins des atomes d'erbium et de cobalt, s'ajoute une interaction d'échange $J_{\text{Er-Er}}$ négative qui tend à ce que les moments d'erbium soient antiparallèles. L'influence respective de ces deux interactions dépend de l'angle ϕ entre la direction des moments des atomes de cobalt et l'axe local de facile aimantation qui impose la direction du moment d'un atome d'erbium, en raison de l'importance du "champ cristallin". Si cet angle ϕ est voisin de 90° , le terme $J_{\text{Er-Co}} \vec{M}_{\text{Er}} \cdot \vec{M}_{\text{Co}}$ est négligeable devant le terme $J_{\text{Er-Er}} \vec{M}_{\text{Er}} \cdot \vec{M}_{\text{Er}}$; les atomes d'erbium voisins ont alors leurs moments antiparallèles. Par contre, si l'angle ϕ est petit, les moments entre atomes d'erbium voisins sont parallèles (voir schéma II-4).

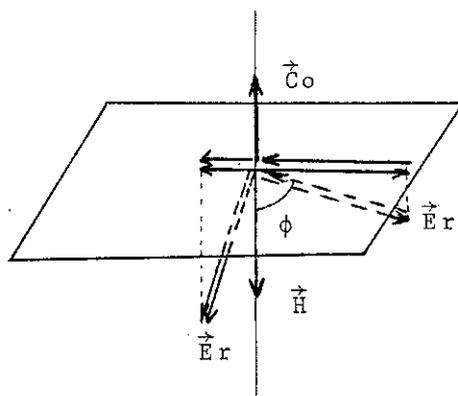


Schéma II-4

Ainsi l'hypothèse faite que $J_{\text{Er-Er}}$ est négative implique effectivement la présence simultanée de pics "ferromagnétiques" et "anti-ferromagnétiques" dans le diagramme de diffusion.

En conclusion, cette expérience de diffusion aux neutrons nous a permis de mettre en évidence une corrélation entre les composantes $\vec{M}_{\text{Er}}^{\perp}$ d'atomes d'erbium voisins. Elle implique une corrélation entre les axes de facile aimantation, c'est-à-dire entre les directions cristallographiques principales d'atomes proche voisins.

II-4 - CONCLUSION

Les expériences de diffusion ont montré que l'arrangement atomique dans les alliages amorphes RM_2 n'est pas complètement désordonné mais présente un ordre préférentiel que nous avons rapproché de celui observé dans les phases de Laves cristallisées. Dans l'alliage ErCo_2 nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre les directions cristallographiques. Cochrane et al. (1974) ont montré, par le calcul, que dans un assemblage compact et aléatoire de sphères dures de deux tailles différentes, il n'y a pas de corrélation entre les directions des axes de facile aimantation. Ainsi, les résultats obtenus sur YNi_2 et ErCo_2 sont complémentaires et suggèrent que l'arrangement des atomes à l'état amorphe présente des similitudes avec celui observé dans les com-

posés cristallisés. Dans ces composés l'abaissement de l'énergie libre lors de la formation de l'alliage résulte de la différence d'électronégativité entre les constituants. Le même phénomène à l'état amorphe favorise naturellement l'ordre préférentiel R-M observé. Cependant, en raison de la distribution des environnements et de la perte de la périodicité à longue distance, les propriétés magnétiques, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, sont très différentes de celles observées dans les composés cristallisés, bien qu'elles aient les mêmes origines.

CHAPITRE III

PROPRIETES MAGNETIQUES DES

ALLIAGES AMORPHES $Y_{1-x}Ni_x$

III-1 - <u>INTRODUCTION</u>	41
III-2 - <u>RAPPELS THEORIQUES DU FAIBLE FERROMAGNETISME</u>	42
III-2-1 - <u>Formalisme de Landau du faible ferromagnétisme</u>	
III-2-2 - <u>Théorie du très faible ferromagnétisme</u>	
III-3 - <u>ALLIAGES FERROMAGNETIQUES : $0,97 \leq x < 0,78$</u>	45
III-3-1 - <u>Mesures d'aimantation</u>	45
a - Alliage amorphe $Y_{0,04}Ni_{0,96}$	
b - Alliage amorphe $Y_{0,13}Ni_{0,87}$	
c - Influence de la concentration	
III-3-2 - <u>Mesures de chaleur spécifique</u>	59
III-3-3 - <u>Discussion</u>	60
a - Comportement de très faible ferromagnétisme itinérant ; limites du modèle de Wohlfarth	
b - Evolution de la structure de bande avec la concentration	
c - Variation de l'importance des fluctuations de spins avec la concentration	

d - Moment effectif dans le domaine paramagnétique ; modèle itinérant ou modèle de Heisenberg ?

III-4 - <u>AMAS MAGNETIQUES AU VOISINAGE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE</u>	68
III-4-1 - <u>Alliage amorphe</u> $Y_{0,245} Ni_{0,755}$	68
a - Mesures d'aimantation	
b - Mesures de chaleur spécifique	
c - Conclusion	
III-4-2 - <u>Alliage amorphe</u> $Y_{0,237} Ni_{0,763}$	77
a - Résultats expérimentaux	
b - Analyse	
III-4-3 - <u>Alliages amorphes</u> $Y_{0,28} Ni_{0,72}$ et $Y_{0,36} Ni_{0,64}$	83
III-5 - <u>CONCLUSION</u>	85

C H A P I T R E III

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES

AMORPHES $Y_{1-x}Ni_x$

III-1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus sur les alliages amorphes $Y_{1-x}Ni_x$ à partir de mesures d'aimantation et de susceptibilité. Pour certains échantillons, des mesures de chaleur spécifique ont également été réalisées. Dans ces alliages, l'yttrium n'est pas magnétique car, à l'état métallique, pour les électrons 4d, la densité d'états au niveau de Fermi est faible et le critère de Stoner est loin d'être satisfait. Il est donc possible, comme dans les composés cristallisés Y-Ni, (Kirchmayr et Poldy, 1979) (Gignoux et al., 1980-a), d'étudier l'évolution et l'apparition du magnétisme du nickel en fonction du taux d'yttrium allié. A la différence de l'état cristallisé, les alliages amorphes peuvent être étudiés en faisant varier la concentration de façon continue. Nous avons suivi l'évolution du magnétisme du nickel sur treize échantillons épais dont la concentration en nickel est comprise entre 98 et 64 at %.

Pour tous les échantillons de concentration en nickel inférieure ou égale à 97 % les diagrammes de rayons X par la méthode de Debye et Scherrer ne présentent aucune raie de diffraction caractéristique d'un ordre cristallographique ; de plus un pic de recristallisation très net a été observé lors d'expériences d'analyse thermique différentielle (voir chapitre I). Ces échantillons sont donc amorphes. Pour certains, le ca-

ractère amorphe a également été vérifié par des expériences de diffusion élastique des neutrons. Les diagrammes ne présentent pas de pics de diffraction mais de fortes modulations d'amplitude. Il n'a pas été possible d'obtenir sous forme amorphe des échantillons de concentration en nickel supérieure à 97 %.

Les alliages étudiés peuvent être classés en deux groupes magnétiques. Lorsque la concentration en nickel est supérieure à une valeur critique ($x_c = 0,78$), les alliages présentent une aimantation spontanée à basse température ; ils sont ferromagnétiques. Pour les concentrations en nickel inférieures à x_c , les alliages ne présentent aucun ordre ferromagnétique à toute température .

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques observées, le paragraphe III-2 est consacré au rappel des théories du faible ferromagnétisme. Dans les paragraphes suivants nous présentons et nous analysons les résultats expérimentaux.

III-2 - RAPPELS THEORIQUES DU FAIBLE FERROMAGNETISME

III-2-1 - Formalisme de Landau du faible ferromagnétisme

Dans l'approximation du champ moléculaire (approximation de Hartree-Fock) et dans l'hypothèse d'une aimantation faible, la différence d'énergie libre ΔF entre les états paramagnétique et ferromagnétique peut être exprimée selon le développement de Landau (Landau et al., 1969) en puissances croissantes de l'aimantation :

$$\Delta F = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \dots - MH \quad (\text{III-1})$$

En se limitant aux termes du 4e ordre, la minimisation de ΔF par rapport à M conduit à :

$$M^2 = -\frac{A}{B} + \frac{1}{B} \frac{H}{M} \quad (\text{III-2})$$

Le carré de l'aimantation varie alors linéairement en fonction du rapport H/M , ce qui conduit aux tracés de Arrot (1957). En dessous de la

température de Curie T_C , il existe une aimantation spontanée et le coefficient A est donc négatif ; il devient nul à T_C et positif à plus haute température . Ainsi la température de Curie T_C correspond à l'isotherme qui passe par l'origine.

Les coefficients de Landau A et B peuvent être reliés à des grandeurs magnétiques. On définit la susceptibilité initiale $\chi (0,T)$ comme la limite de $\chi (H,T)$ lorsque H tend vers zéro et $\chi (0,0)$ comme la limite de $\chi (0,T)$ lorsque T tend vers zéro. De même, on définit l'aimantation spontanée $M (0,T)$ à la température T comme la limite de $M (H,T)$ lorsque H tend vers zéro. Ainsi :

$$\chi (0,0) = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0}} \quad \text{et} \quad M (0,0) = \lim_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0}} M (H,T) \quad (\text{III-3})$$

A partir des équations III-2 et III-3 on obtient les expressions suivantes pour les coefficients de Landau :

$$B (T) = 2 \left[\chi (0,T) M (0,T)^2 \right]^{-1} \quad (\text{III-4})$$

$$A (T) = -1/2 \left[\chi (0,T) \right]^{-1} \quad (\text{III-5})$$

pour l'état ferromagnétique, et :

$$A (T) = \left[\chi (0,T) \right]^{-1} \quad (\text{III-6})$$

pour l'état paramagnétique.

III-2-2 - Théorie du très faible ferromagnétisme

Wohlfarth (1968) a calculé les coefficients A et B et a , ainsi, prévu quantitativement le comportement magnétique des composés très faiblement ferromagnétiques, dans le cas d'une forme de bande quelconque et en exprimant les effets thermiques à l'aide d'excitations individuelles (approximation de Stoner, 1938).

Dans ce modèle, les interactions d'échange sont exprimées à l'aide d'un champ moléculaire. Le découplage des deux bandes étant supposé faible, on utilise un développement limité de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. L'expression analytique de l'aimantation en fonction du champ et de la température fait alors intervenir le coefficient de champ moléculaire $k\theta'$, la densité d'états $n(\epsilon_F)$ et ses dérivées successives au niveau de Fermi. Edwards et Wohlfarth (1968) obtiennent une variation de l'aimantation identique à celle de Landau (équation III-2). Les coefficients A et B s'expriment alors de la façon suivante :

$$A = - \frac{1}{2\chi(0,0)} \left[1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right] \quad \text{(III-7)}$$

$$B = \frac{1}{2\chi(0,0) M(0,0)^2}$$

avec
$$\chi(0,0) = \frac{\mu_B^2 n(\epsilon_F)}{U n(\epsilon_F)^{-1}} \quad \text{(III-8)}$$

et
$$T_c = \frac{U n(\epsilon_F)^{-1}}{v_1^2 - v_2^2} \quad \frac{6}{(\Pi^2 k_B^2)} \quad \text{(III-9)}$$

v_1 et v_2 sont les dérivées première et seconde de $n(\epsilon_F)$;

$$v_n = \frac{1}{n(\epsilon_F)} \left[\frac{d^n n(\epsilon_F)}{d \epsilon^n} \right]_{\epsilon_F} \quad \text{(III-10)}$$

$U = \frac{2k\theta'}{n}$ (n est le nombre de trous par atome) représente l'intégrale de Coulomb et d'échange intraatomique. L'équation III-2 s'écrit alors :

$$M^2(H,T) = M^2(0,0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] + 2 \chi(0,0) M^2(0,0) \frac{H}{M(H,T)} \quad \text{(III-11)}$$

$$\text{ou } M^2(H,T) = M^2(0,T) + 2 \chi(0,0) M^2(0,0) \frac{H}{M(H,T)} \quad \text{(III-12)}$$

$$\text{avec } M^2(0,T) = M^2(0,0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

Le carré de l'aimantation spontanée varie linéairement avec le carré de la température. Dans ce modèle de très faible ferromagnétisme itinérant, les pentes des tracés de Arrot ($2 \chi(0,0) M^2(0,0)$) sont indépendantes de la température.

La variation thermique de la susceptibilité initiale s'écrit :

$$\chi(0,T) = \chi(0,0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right]^{-1} \quad \text{pour } T < T_c$$

$$\chi(0,T) = 2 \chi(0,0) \left[\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - 1 \right]^{-1} \quad \text{pour } T > T_c \quad \text{(III-13)}$$

A la température de Curie T_c , la susceptibilité diverge. Dans l'expression (III-8) de $\chi(0,0)$, la quantité $\left| \frac{1}{U n(\epsilon_F) - 1} \right| = R$ représente un facteur de renforcement ; il est d'autant plus grand que l'on se rapproche des conditions d'apparition du ferromagnétisme. En effet, dans la théorie de Stoner, le ferromagnétisme apparaît lorsque le facteur de Stoner $U n(\epsilon_F)$ est supérieur ou égal à 1.

L'expression de $\chi(0,0)$ (équation III-8) est à rapprocher de l'expression de la susceptibilité de Pauli renforcée par l'échange pour un composé paramagnétique à $T = 0$:

$$\chi_p(0,0) = 2 \mu_B^2 n(\epsilon_F) \frac{1}{1 - U n(\epsilon_F)} \quad \text{(III-14)}$$

On remarque donc que pour une série d'alliages formés d'un métal magnétique et d'un autre, non magnétique, $\chi(0,0)$ doit diverger à la concentration critique d'apparition du magnétisme à 0 K.

III-3 - ALLIAGES FERROMAGNETIQUES : 0,97 ≤ x < 0,78

III-3-1 - Mesures d'aimantation : résultats et analyses

Les alliages dont le pourcentage en nickel est de 97, 96, 95, 93, 90,5 et 83,3 présentent tous un comportement ferromagnétique à basse température. Nous allons illustrer ce comportement en décrivant plus spécialement les résultats concernant les alliages $Y_{0,04} Ni_{0,96}$ et $Y_{0,13} Ni_{0,87}$, puis nous examinerons l'évolution des propriétés de ces alliages ferromagnétiques en fonction de la concentration.

a - Alliage amorphe $Y_{0,04} Ni_{0,96}$

Sur la figure III-1 nous avons représenté les variations de l'aimantation avec le champ de cet échantillon, à différentes températures. Le champ étant appliqué parallèlement au plan des plaquettes, le champ démagnétisant peut être négligé. En dessous de sa température de Curie ($T_c = 356$ K), l'alliage $Y_{0,04} Ni_{0,96}$ a un comportement ferromagné-

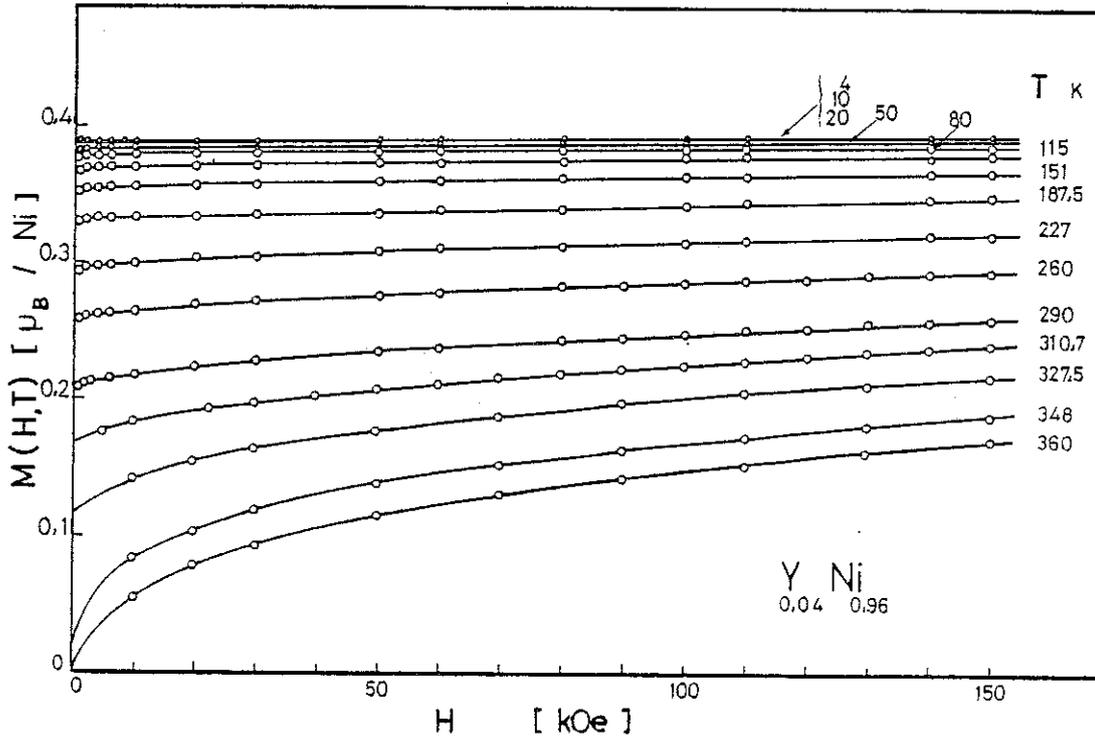


Figure III-1 : Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $Y_{0,04} Ni_{0,96}$.

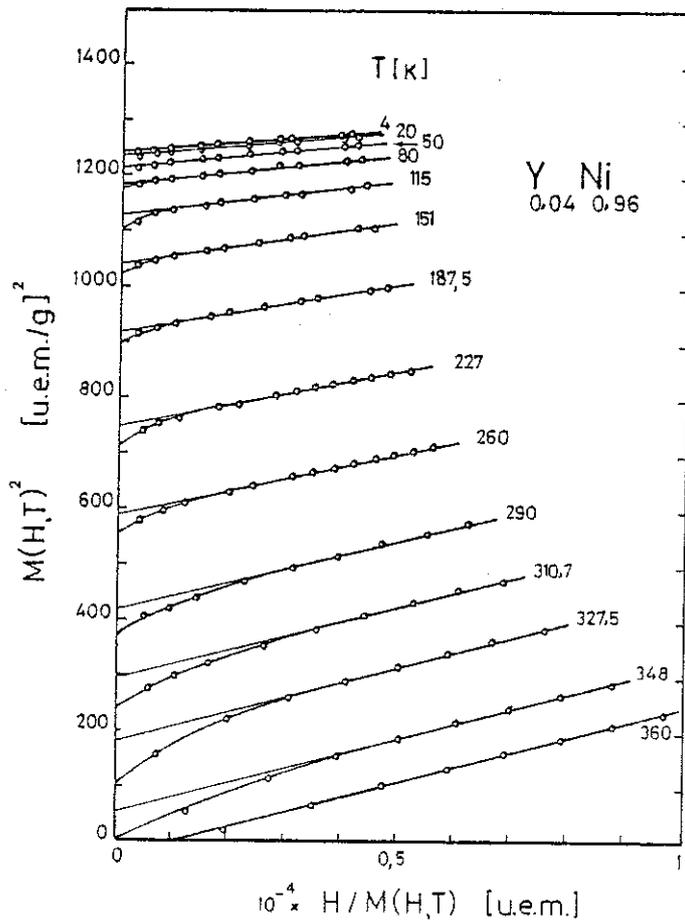


Figure III-2 : Tracés de Arrott de l'alliage $Y_{0,04} Ni_{0,96}$.

tique. Pour des températures inférieures à 190 K, l'aimantation spontanée $M(0,T)$ est atteinte dès que le champ est supérieur à 2 kOe. En particulier, à 4,2 K, $M(0,T)$ vaut $0,40 \mu_B/\text{Ni}$ et la susceptibilité superposée $\chi(T)$ est de $1,82 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni. Au-dessus de 190 K et en-dessous de 310 K, l'aimantation dépend plus fortement du champ appliqué ; la détermination directe de l'aimantation spontanée à partir de l'aimantation en champs faibles n'est pas précise.

La température T_c à laquelle disparaît l'aimantation spontanée est déterminée à partir des tracés de Arrott (M^2 en fonction de H/M) correspondant au réseau d'isothermes. En effet, comme nous l'avons vu précédemment la température de Curie correspond à l'isotherme qui passe par l'origine. Sur la figure III-2, nous avons tracé M^2 en fonction de H/M pour toutes les températures étudiées. Il est intéressant de remarquer que ces tracés sont linéaires dans toute la gamme de températures, même à 4,2 K où l'aimantation est loin d'être faible. La pente des droites augmente faiblement, et régulièrement avec la température. Pour des champs inférieurs à 25 kOe, des écarts à la linéarité sont observés ; ils sont caractéristiques d'inhomogénéités dans l'alliage, comme l'ont montré Shtrickman et Wohlfarth (1972). La température T_c alors déterminée vaut 356 K.

L'aimantation spontanée $M(0,T)$ est déduite de l'intersection des tracés de Arrott avec l'axe des ordonnées. Sa variation avec la température est représentée sur la figure III-3. Elle est comparée à la variation résultant d'un désordre thermique de moments localisés de spin 1/2 (Brillouin 1/2) et à celle correspondant à la disparition de l'aimantation par des excitations individuelles dans un magnétisme de bandes (théorie de Stoner) :

$$M^2(0,T) = M^2(0,0) (1 - T^2/T_c^2) \quad (\text{III-15})$$

La variation expérimentale suit cette dernière loi, comme cela est illustré sur la figure III-8. L'aimantation spontanée extrapolée à 0 K est de $0,41 \mu_B/\text{Ni}$.

Toutes ces propriétés observées indiquent que le magnétisme de l'alliage s'interprète bien dans un modèle de très faible ferromagnétisme itinérant. Dans un tel modèle, comme le prévoit la formule III-12 l'ordonnée à l'origine pour $T < T_c$ des droites M^2 en fonction de H/M est égale au carré de l'aimantation spontanée $M(0,T)$; de même l'abscisse à l'origine de ces droites pour $T > T_c$ représente l'inverse de la suscep-

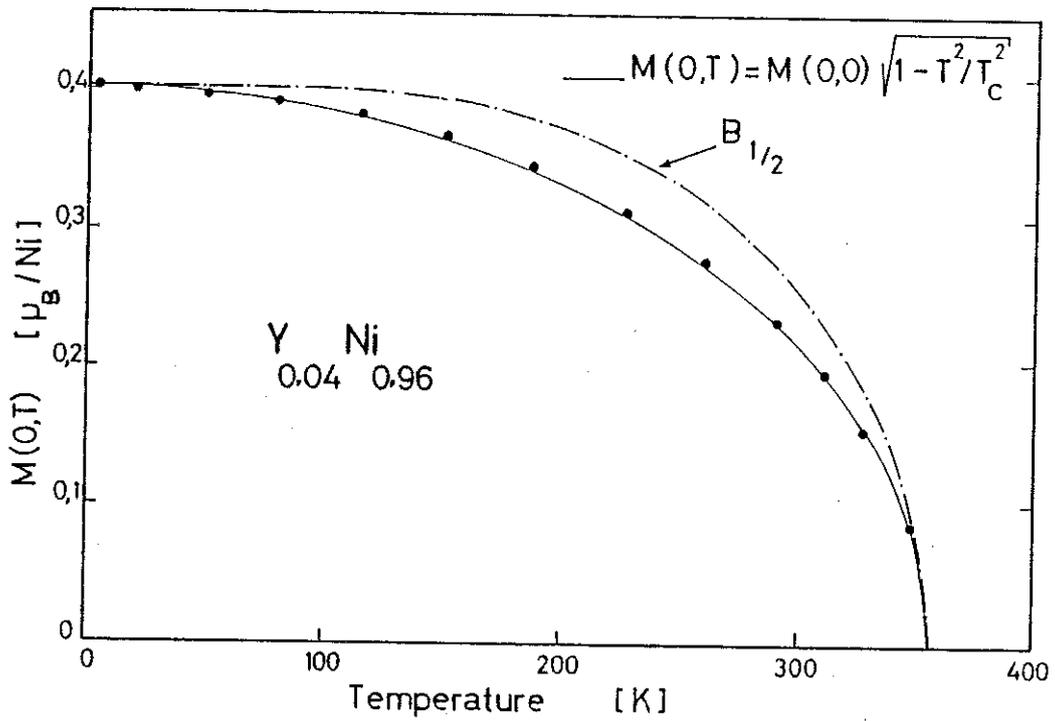


Figure III-3 : Alliage $Y_{0,04} Ni_{0,96}$ - variation thermique de l'aimantation spontanée ; la courbe en trait mixte représente la variation de l'aimantation spontanée déduite d'une loi de Brillouin $B_{1/2}$; la courbe en trait plein correspond à une variation proportionnelle à $(1 - T^2/T_c^2)^{1/2}$.

tibilité initiale paramagnétique $\chi (0,T)^{-1}$. De la variation thermique de la pente des droites, on peut déduire la valeur de la susceptibilité en champ nul et à 0 K : $\chi (0,0)$ est égale à $1,76 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni. La variation thermique de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique n'a pas été étudiée, en raison de la valeur élevée de T_c .

Ainsi l'analyse ci-dessus montre que malgré la valeur élevée de l'aimantation ($0,41 \mu_B/\text{Ni}$), le modèle de Wohlfarth de ferromagnétisme itinérant semble bien adapté pour décrire le comportement magnétique de l'alliage $\text{Y}_{0,04} \text{Ni}_{0,96}$. Nous remarquons donc qu'avec un faible pourcentage en yttrium, le comportement magnétique de l'alliage est très différent de celui du nickel qui, avec une aimantation légèrement supérieure ($0,6 \mu_B$) est un ferromagnétique fort.

b - Alliage $\text{Y}_{0,13} \text{Ni}_{0,87}$

Sur la figure III-4 nous avons représenté les variations de l'aimantation de l'alliage amorphe $\text{Y}_{0,13} \text{Ni}_{0,87}$ en fonction du champ pour différentes températures. A toute température l'aimantation est faible et dépend fortement du champ appliqué. A 4,2 K et dans 150 kOe l'aimantation qui atteint $0,15 \mu_B/\text{Ni}$ n'est toujours pas saturée. La susceptibilité superposée correspondante est de $6,51 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni.

Les tracés de Arrott représentés sur la figure III-5 sont linéaires dans toute la gamme de températures étudiées et pour des champs compris entre 25 et 150 kOe. En-dessous de 25 kOe des écarts à la linéarité sont observés. La pente des droites ne varie que faiblement avec la température. A partir de la variation thermique de l'ordonnée à l'origine de ces droites, nous avons déduit une température de Curie T_c de 118 K. En dessous de T_c , l'aimantation spontanée $M(0,T)$ est déduite des tracés de Arrott. Sa variation thermique est représentée sur la figure III-6 ; elle est comparée d'une part à la Brillouin $B_{1/2}$, d'autre part à la variation prévue dans la théorie de Stoner (formule III-15). La variation expérimentale ne correspond à aucune de ces théories. L'aimantation spontanée extrapolée à 0 K est de $0,14 \mu_B$ par atome de nickel.

D'après la théorie de Wohlfarth (équation III-12) l'abscisse à l'origine des droites du tracé de Arrott dans le domaine paramagnétique est égale à l'inverse de la susceptibilité initiale $\chi (0,T)^{-1}$. Sa variation thermique est également représentée sur la figure III-6. Elle

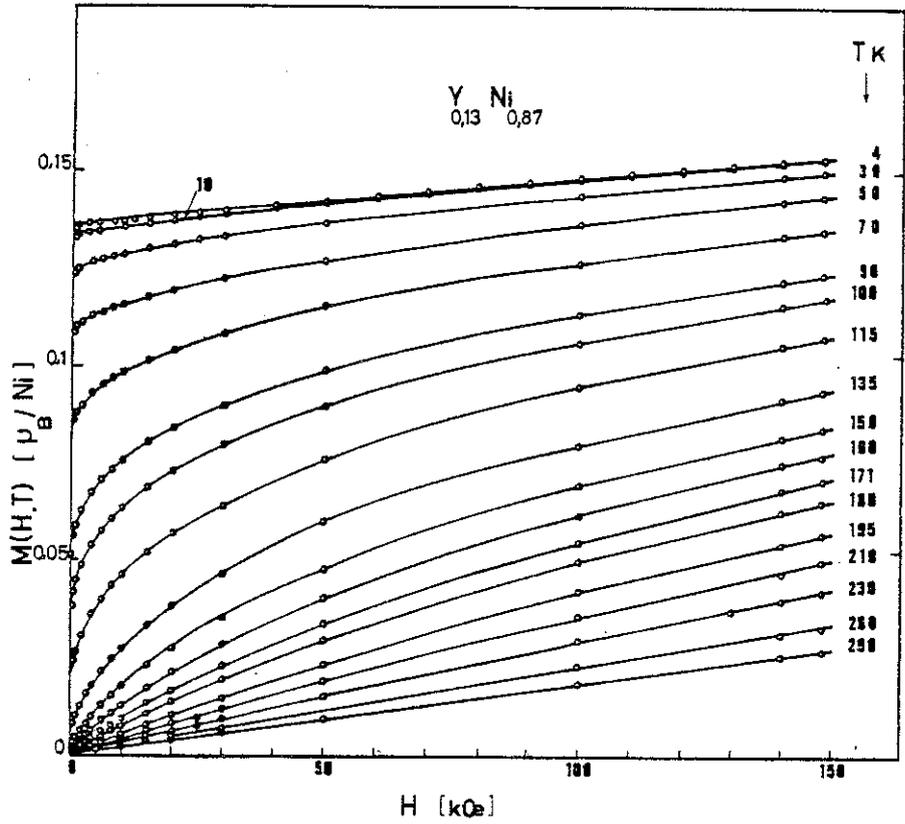


Figure III-4 : Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $Y_{0,13}Ni_{0,87}$.

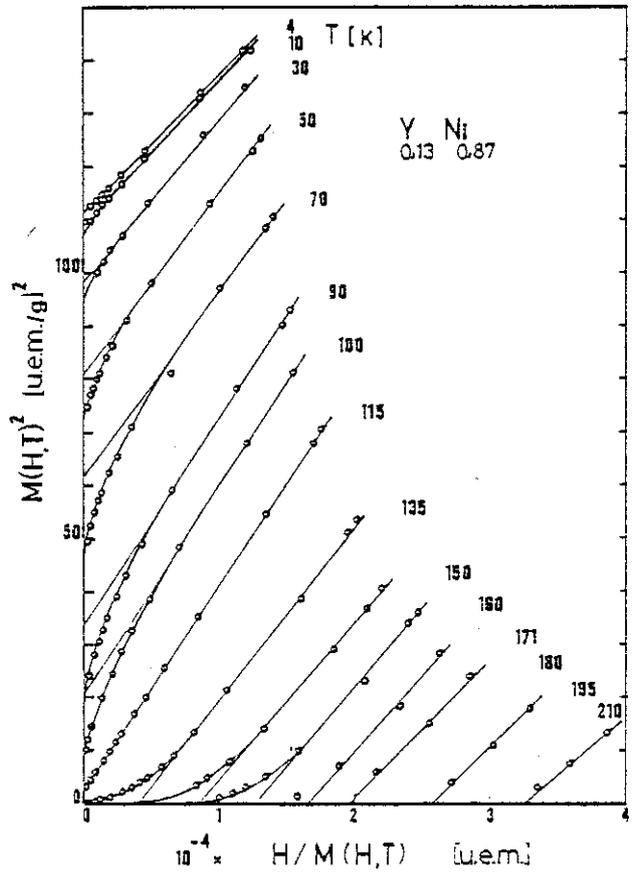


Figure III-5 : Tracés de Arrott de l'alliage $Y_{0,13}Ni_{0,87}$.

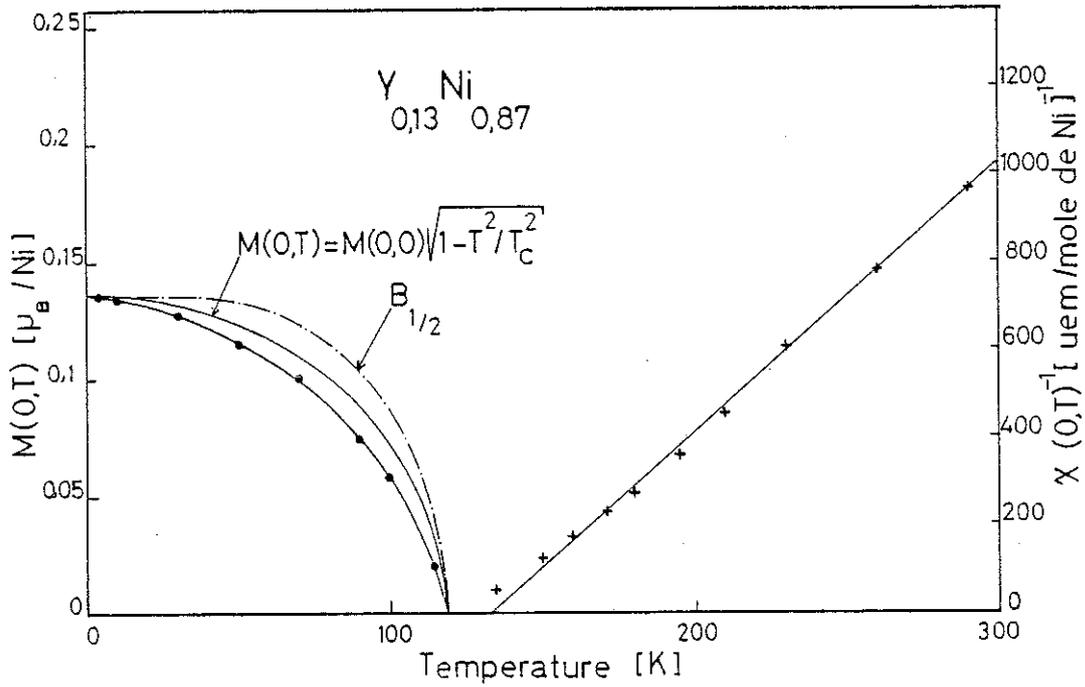


Figure III-6 : Alliage $Y_{0,13} Ni_{0,87}$ - variation thermique de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

La courbe en trait mixte représente la variation de l'aimantation spontanée déduite d'une loi de Brillouin $B_{1/2}$; la courbe en trait plein et fin correspond à une variation proportionnelle à $(1 - T^2/T_c^2)^{1/2}$.

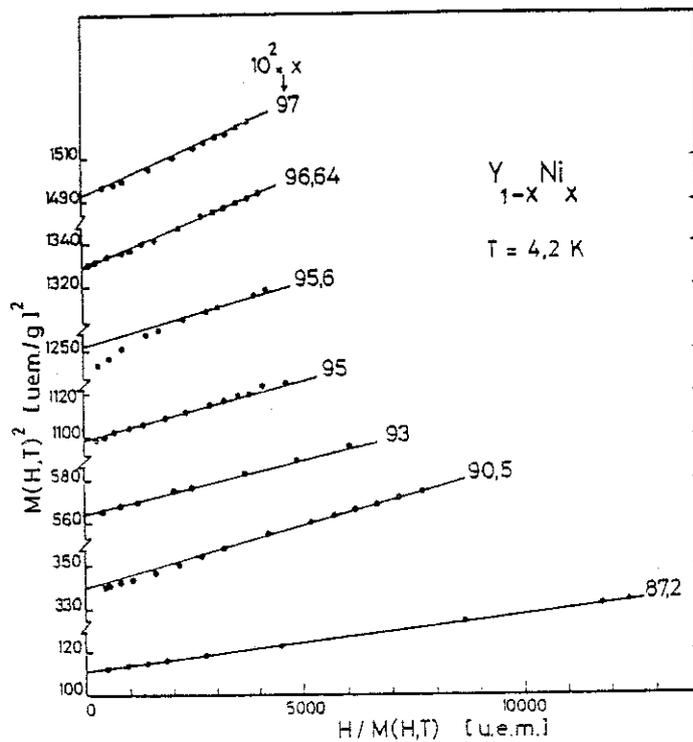


Figure III-7 : Tracés de Arrott à 4,2 K pour les différents alliages amorphes $Y_{1-x} Ni_x$.

est presque linéaire et définit une température de Curie paramagnétique $\theta_p = 133$ K, proche de la température d'ordre ferromagnétique $T_c = 118$ K. La constante de Curie associée vaut 0,168 u.e.m./mole de Ni. Au voisinage de θ_p des écarts à la loi de Curie-Weiss sont observés. Dans l'hypothèse d'un modèle de Heisenberg, le moment effectif déduit de la constante de Curie est de $1,1 \mu_B$ par atome de nickel. Cette valeur est d'un ordre de grandeur plus élevé que l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K ($0,14 \mu_B/\text{Ni}$).

c - Influence de la concentration

Tracés de Arrott : Les propriétés magnétiques des alliages Y-Ni de concentrations en nickel comprises entre 97 et 83 % sont très similaires. En particulier en champs supérieurs à 25 kOe, nous pouvons toujours analyser les variations isothermes de l'aimantation à l'aide des tracés de Arrott. Pour chacun des échantillons étudiés ces tracés, à 4,2 K, sont reportés sur la figure III-7. Nous remarquons que la pente des droites varie peu avec la concentration. Comme pour les deux alliages précédemment décrits, la pente des tracés de Arrott varie peu avec la température, dans tous les alliages.

Variation thermique des aimantations spontanées

La figure III-8 montre pour tous les échantillons la variation du carré de l'aimantation spontanée $M^2(0,T)$ déduite des tracés de Arrott en fonction du carré de la température. Pour les alliages de concentration en nickel supérieure ou égale à 93 %, ces variations, comme le prévoit la théorie du très faible ferromagnétisme itinérant de Wohlfarth, sont des droites depuis 4,2 K jusqu'à la température de Curie T_c . Pour les alliages moins riches en nickel ($x < 0,93$), $M^2(0,T)$ ne varie plus linéairement avec T^2 ; une courbure positive est observée.

Pour les températures supérieures à T_c , nous avons tracé sur la figure III-9, la dépendance en T^2 de l'ordonnée à l'origine $I(T)$ des droites de Arrott pour trois concentrations différentes. Les variations sont linéaires ; cependant, dans ce domaine de températures les pentes sont différentes de celles obtenues dans le domaine ordonné. Ce résultat, en désaccord avec la théorie de très faible ferromagnétisme itinérant (équation III-12) a été attribué par Edwards et Wohlfarth (1968) à l'existence d'un ordre à courte distance au-dessus de T_c .

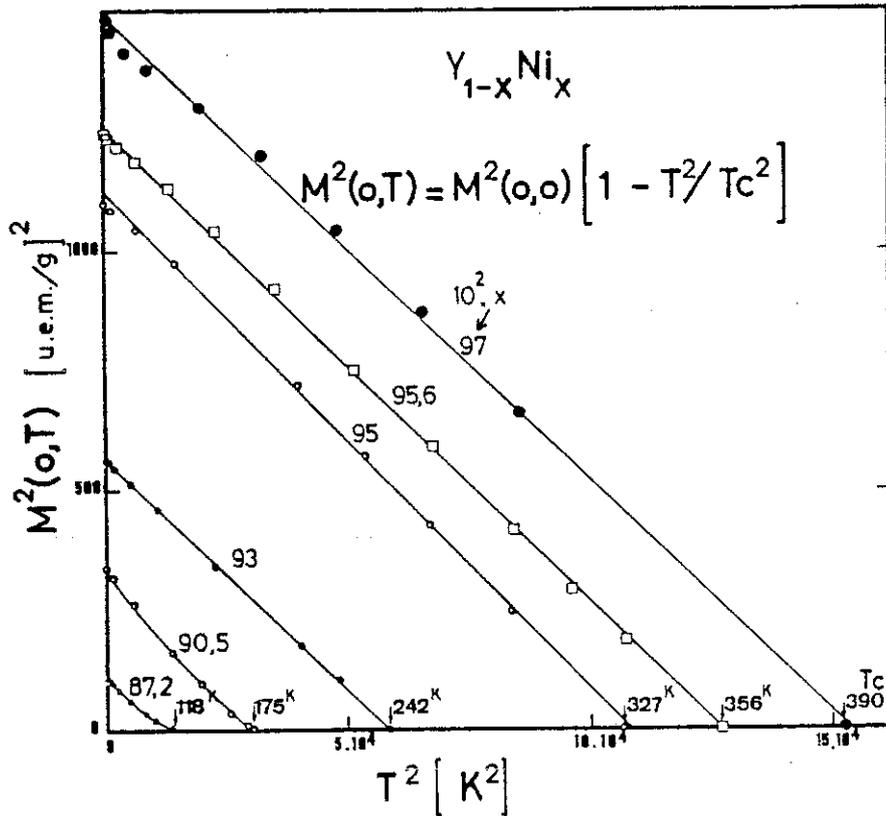


Figure III-8 : Variation du carré de l'aimantation spontanée avec le carré de la température pour les différents alliages amorphes $Y_{1-x}Ni_x$.

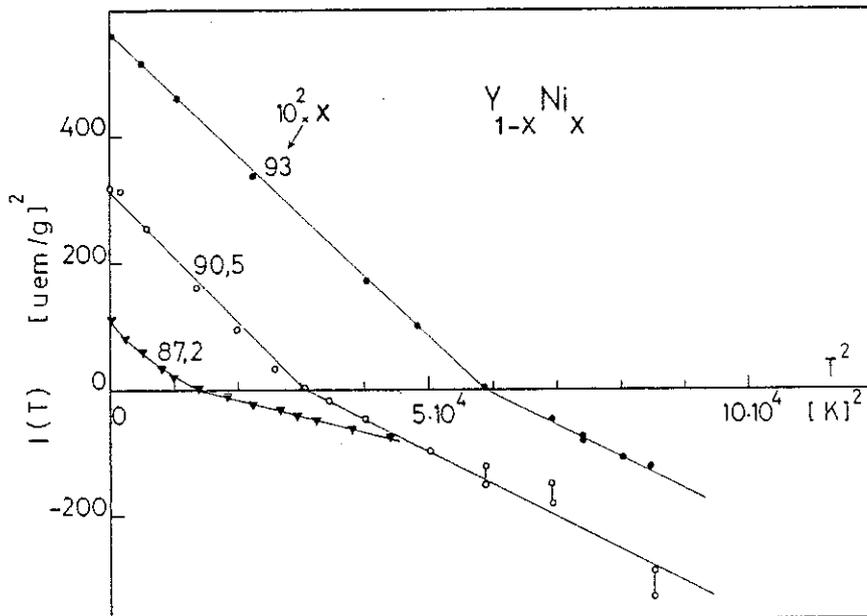


Figure III-9 : Variation de $I(T) = -\frac{A(T)}{B(T)}$ en fonction du carré de la température pour trois alliages $Y_{1-x}Ni_x$.

Variation des quantités $M(0,0)$, T_c et $\chi(0,0)$ avec x

Des tracés de la figure III-8, nous pouvons déduire la valeur de l'aimantation spontanée, $M(0,0)$, à 0 K pour toutes les concentrations. Sur la figure III-10 est représentée la décroissance de $M(0,0)$ et de T_c en fonction de la teneur en nickel. L'encart de cette figure montre que $M(0,0)$ et T_c diminuent comme le carré de x^2 et s'annulent pour une concentration critique x_c en nickel de $0,78 \pm 0,01$. Les variations observées sont en désaccord avec la décroissance de $M(0,0)$ et de T_c en $\sqrt{x-x_c}$ prévue par Mathon (1968) dans le modèle de très faible ferromagnétisme itinérant. A la concentration critique x_c , la susceptibilité $\chi(0,0)$ doit diverger et le coefficient de Landau $A(T)$ relié à $\chi(0,T)$ par l'équation III-5 doit s'annuler. Les valeurs de $\chi(0,0)$ obtenues à partir des tracés de Arrott, et de $A(T=0)$ sont représentées sur les figures III-11 et III-12. A s'annule bien à la valeur de x_c précédemment déterminée.

Susceptibilité paramagnétique

Dans le domaine paramagnétique, nous remarquons sur les figures III-1 et III-4 qu'au voisinage de T_c , l'aimantation ne varie pas linéairement avec le champ. Les tracés de Arrott permettent cependant une évaluation de l'inverse de la susceptibilité en champs faibles $\chi^{-1}(0,T)$ à partir de l'abscisse à l'origine des différentes droites. La figure III-13 montre la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité initiale paramagnétique jusqu'à la température ambiante. Dans chaque cas, une loi de Curie-Weiss est observée. Les valeurs du moment effectif μ_{eff} déduites des constantes de Curie, dans l'hypothèse du modèle d'Heisenberg, diminuent lorsque la concentration en nickel augmente (tableau III-1). Elles sont toujours beaucoup plus élevées que l'aimantation spontanée à 0 K.

Les principales grandeurs caractéristiques obtenues par des mesures d'aimantation et de susceptibilité pour les différents alliages sont rassemblées dans le tableau III-1 (page 57).

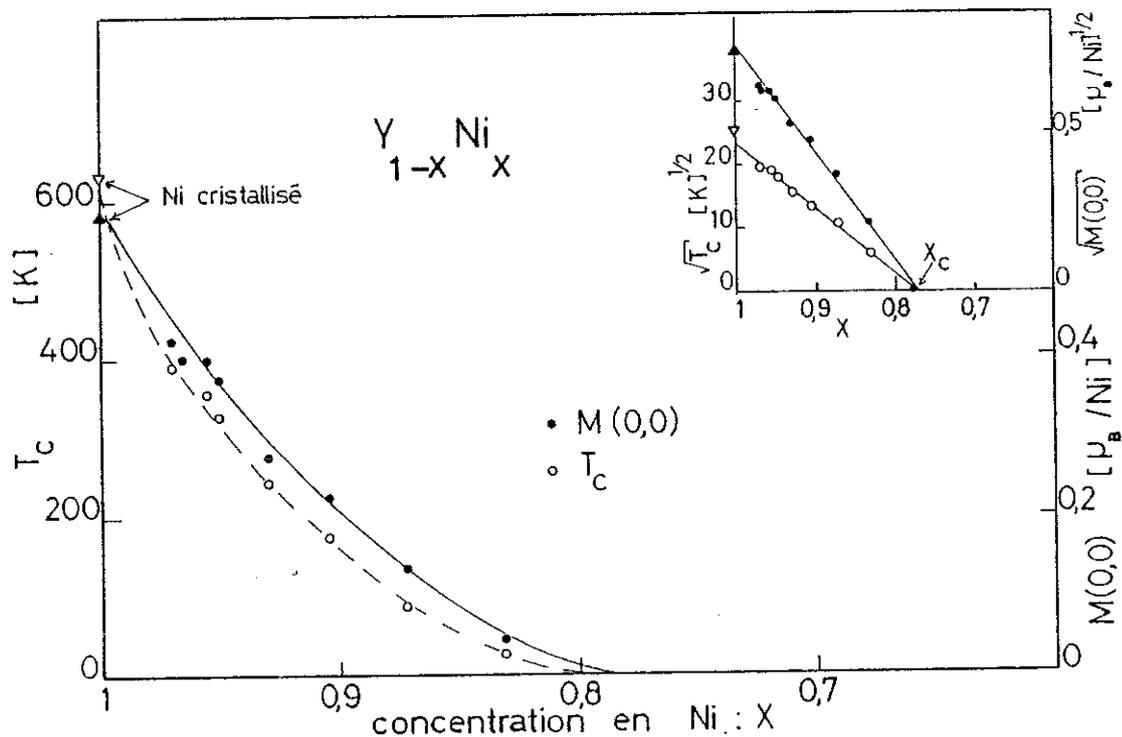


Figure III-10 : Variation du moment magnétique $M(0,0)$ du nickel et de la température de Curie T_c en fonction de la concentration x en nickel dans les alliages amorphes $Y_{1-x}Ni_x$; l'encart de la figure montre la variation de $\sqrt{M(0,0)}$ et de $\sqrt{T_c}$ en fonction de x .

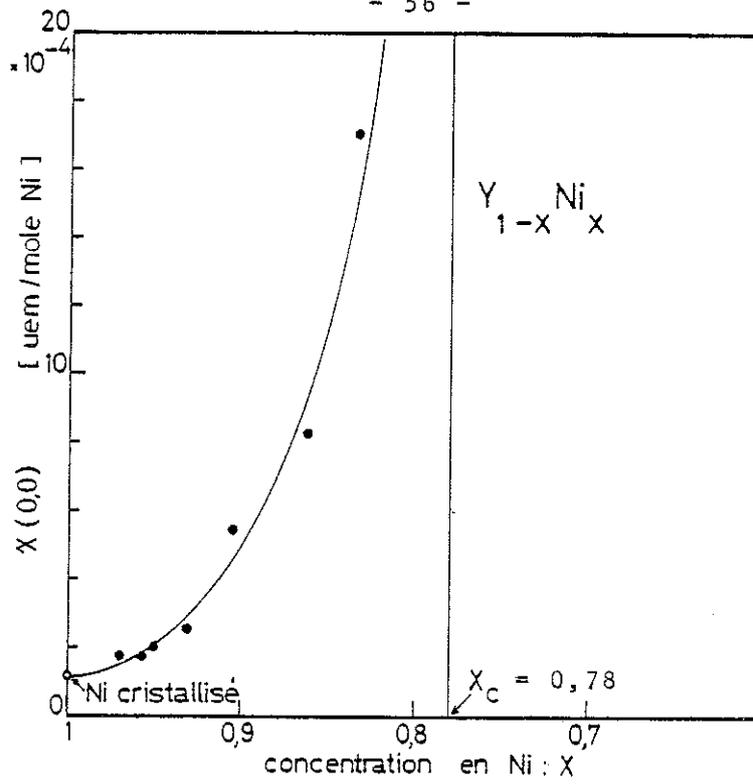


Figure III-11 : Variation de la susceptibilité initiale à 0 K: $\chi(0,0)$ en fonction de la concentration x en nickel.

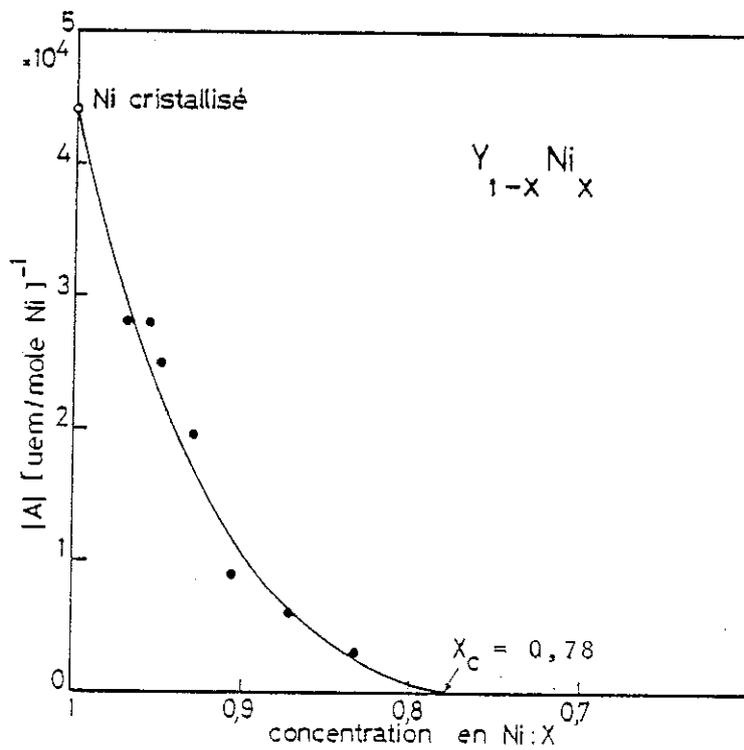


Figure III-12 : Variation du coefficient de Landau $A(T=0)$ en fonction de la concentration x en nickel.

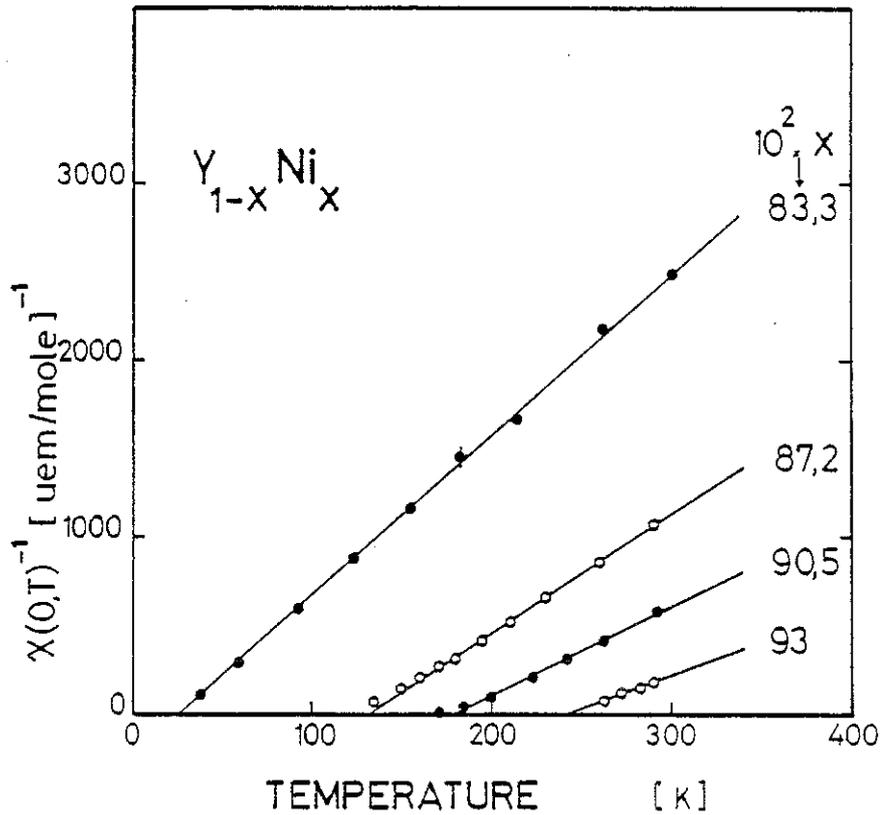


Figure III-13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique pour différents alliages amorphes $Y_{1-x}Ni_x$.

% Ni	$M(O,0)=q_s$ μ_B/Ni	$\chi(O,0) \times 10^4$ u.e.m./Ni	T_c K	C u.e.m./Ni	μ_{eff} μ_B/Ni	q_c μ_B/Ni	q_c/q_s
100 cristallisé	0,615	1,14	631			0,89	1,46
97	0,426	1,78	390				
96,64	0,40	1,84					
95,6	0,398	1,88	356				
95	0,375	1,99	327				
93	0,277	2,59	242	0,287	1,52	0,816	2,95
90,5	0,225	5,41	175	0,219	1,32	0,659	2,93
87,2	0,136	8,24	118	0,168	1,16	0,532	3,91
83,3	0,046	17,06	27	0,130	1,02	0,429	9,32

TABLEAU III-1

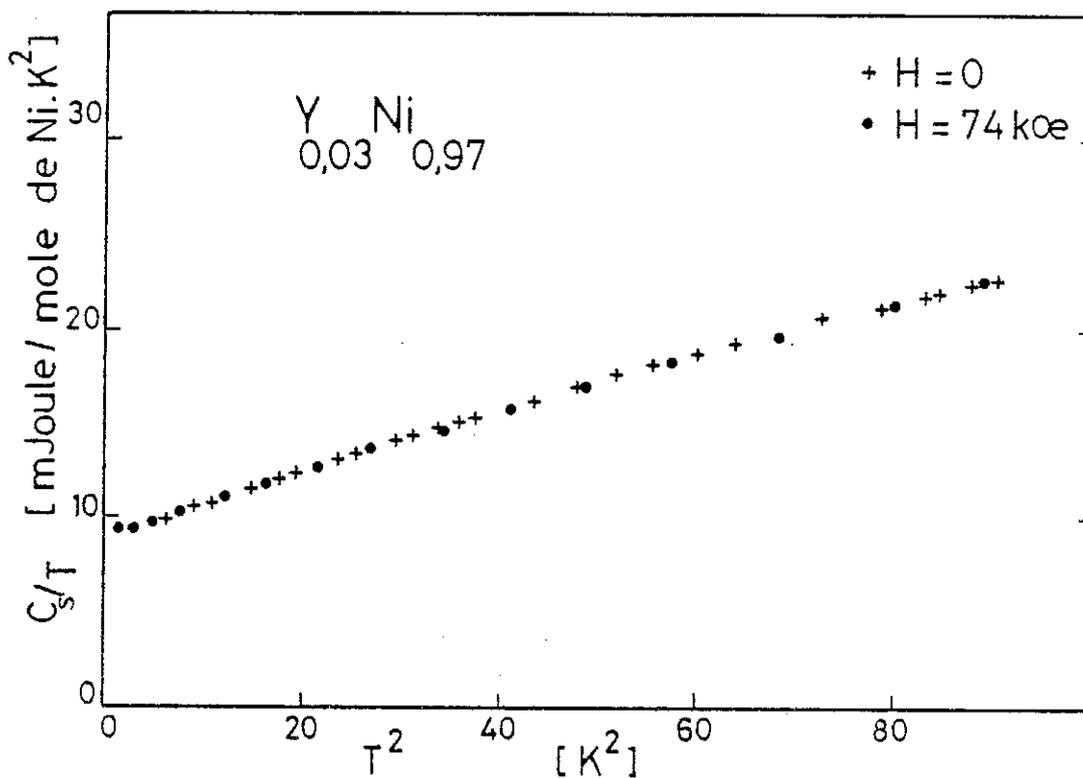


Figure III-14 : Alliage Y_{0,03} Ni_{0,97} : variation de C_s/T en fonction de T^2 en champ nul et sous un champ de 74 KOe.

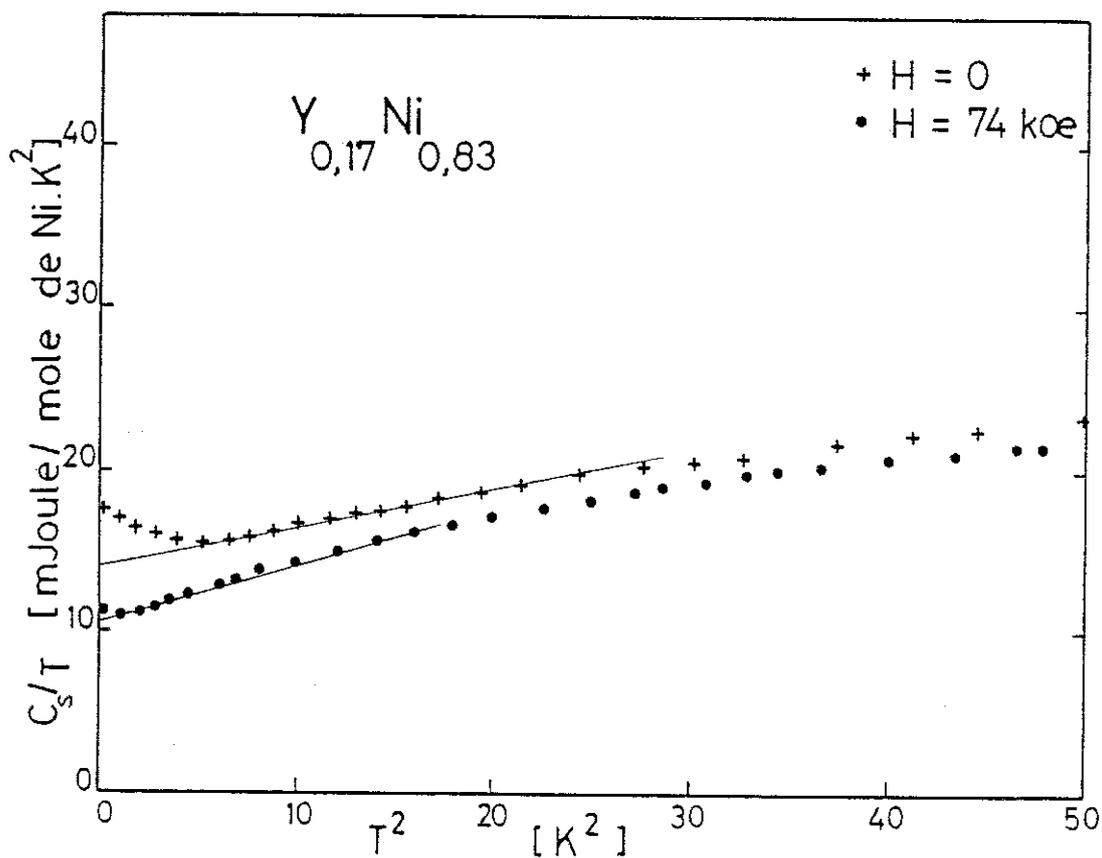


Figure III-15 : Alliage Y_{0,17} Ni_{0,83} : variation de C_s/T en fonction de T^2 , en champ nul et sous un champ de 74 kOe.

III-3-2 - Mesures de chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées à Orsay en collaboration avec P. Caroché sur certains des échantillons Y-Ni que nous avons préparés et étudiés.

Pour un alliage faiblement magnétique, les deux contributions essentielles à la chaleur spécifique sont l'une d'origine électronique et l'autre due aux phonons. A basse température, la chaleur spécifique de réseau est proportionnelle à T^3 et la chaleur spécifique totale C_s peut s'écrire :

$$C_s = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{III-16})$$

Afin de séparer les deux contributions, on trace généralement C_s/T en fonction de T^2 . Le coefficient γ , ordonné à l'origine du tracé précédent, est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi. Dans l'approximation de Stoner,

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 n(\epsilon_F) \quad (\text{III-17})$$

Nous présentons sur les figures III-14 et III-15 les résultats les plus caractéristiques obtenus sur deux alliages ferromagnétiques de concentrations extrêmes, $Y_{0,03} Ni_{0,97}$ et $Y_{0,17} Ni_{0,83}$. Les quantités C_s/T en fonction de T^2 ont été obtenues en l'absence de champ magnétique et sous un champ appliqué de 74 kOe. Dans le cas de l'alliage le plus riche en nickel, les deux courbes avec $H = 0$ et $H \neq 0$ sont confondues (figure III-14) et linéaires en T^2 ; la valeur de γ déduite de l'ordonnée à l'origine est de 9,3 mJ/mole de Ni.K².

Le comportement observé dans l'autre alliage est différent (figure III-15). La courbe C_s/T en fonction de T^2 présente, à basse température et en champ nul, une remontée qui disparaît presque totalement sous 74 kOe. A plus haute température les deux courbes avec $H = 0$ et $H \neq 0$ ne sont pas confondues.

Le comportement observé à basse température dans l'échantillon le plus riche en yttrium, proche des conditions d'apparition du magnétisme, peut être attribué aux effets dus à des fluctuations de spins comme nous le verrons plus loin dans la discussion. En effet, la diminution du coefficient γ lorsque nous appliquons un champ fort, provient d'une diminution de ces fluctuations de spins. En particulier la relation III-17 n'est valable que lorsque les fluctuations de spin ont disparu. L'extrapolation à OK de la partie linéaire de la courbe C_s/T

en fonction de T^2 obtenue en champ nul pour $T^2 > 5 K^2$, conduit à la valeur de $\gamma_{H \rightarrow 0} = 14,4 \text{ m J/mole de Ni}_K^2$.

Les valeurs de γ extrapolées à 0 K et en champ nul pour les différents alliages ferromagnétiques sont rassemblées dans le tableau III-2 :

∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	% Ni	∴ 97	∴ 93	∴ 87,2	∴ 83,3
∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	γ	∴ 9,3	∴ 10,2	∴ 11,7	∴ 14,4
∴	m J/mole de Ni_K^2	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴

III-3-3 - Discussion

a - Comportement de très faible ferromagnétisme itinérant ; limites du modèle de Wohlfarth :

Bien que l'aimantation des alliages étudiés ne soit pas toujours faible, le modèle du très faible ferromagnétisme itinérant de Wohlfarth (1968) permet d'analyser la plupart des propriétés magnétiques des alliages Y-Ni. Les caractéristiques de ce modèle sont les suivantes :

- 1) L'aimantation dépend fortement du champ appliqué même à 0 K.
- 2) Les tracés de Arrott sont des droites dans une grande gamme de températures et de champs.
- 3) La pente de ces droites varie peu avec la température.
- 4) Le carré de l'aimantation spontanée varie linéairement avec le carré de la température.

Cependant ce modèle ne s'applique pas parfaitement à l'ensemble des alliages amorphes Y-Ni. En effet, pour les concentrations en nickel inférieures à 90 %, la relation linéaire entre $M^2(0,T)$ et T^2 n'est plus vérifiée ; de plus le modèle de Wohlfarth ne prévoit pas au-dessus de T_C une dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité linéaire en T (équation III-13) alors qu'une loi de Curie-Weiss est observée pour tous les alliages (figure III-13). Enfin, les quantités $M(0,0)$, T_C et $\chi(0,0)^{-1}$ déduites de l'analyse varient proportionnellement au carré de la concentration x (figure III-10 et III-12), même au voisinage de x_C , alors que Mathon (1968) prévoit une dépendance linéaire dans le

modèle de Wohlfarth. Ces lois reposent sur l'hypothèse faite par Mathon que, au voisinage de la concentration critique, le coefficient de Landau $A(T, x)$ varie linéairement en fonction de la concentration selon la relation $A(T, x) = \alpha (x_c - x)$; ce qui entraîne :

$$\chi_{\text{ferro}}(0, T) = \frac{1}{2\alpha} [x - x_c]^{-1}. \text{ A } T = 0,$$

en utilisant l'expression de $\chi(0, 0)$ (équation III-8), nous obtenons :

$$\frac{1 - U n_{(\epsilon_F)}}{\mu_B^2 n_{(\epsilon_F)}} = \frac{1 - (x/x_c)}{1/2\alpha x_c} \quad (\text{III-18})$$

alors
Nous remarquons que cette relation est vérifiée lorsque la densité d'états est indépendante de la concentration, tandis que l'interaction U varie proportionnellement à x . Une telle hypothèse, qui semble assez bien vérifiée pour des alliages entre des éléments isoélectroniques tels que Ni-Pt (Beille et al., 1974) (Ododo et Howarth, 1978), ne l'est plus dans le cas des alliages Y-Ni car l'yttrium et le nickel ont des électronégativités très différentes. Il en résulte un transfert d'électrons 4 d de l'yttrium vers la bande 3d du nickel à la formation de l'alliage. La densité d'états au niveau de Fermi doit donc diminuer lorsque la concentration en yttrium augmente. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré exprimer l'aimantation et les autres grandeurs par atome de nickel plutôt que par mole d'alliage sans distinguer la nature des porteurs magnétiques.

b - Evolution de la structure de bande avec la concentration :

Nous avons utilisé la théorie de Wohlfarth pour déterminer les valeurs de $n_{(\epsilon_F)}$ et de U . Alors que la densité d'états doit diminuer lorsque la concentration en nickel diminue, on observe une augmentation du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique lorsqu'on se rapproche de la concentration critique d'apparition du magnétisme (figure III-16). Cette propriété, déjà observée dans les alliages cristallisés Ni-Cu (Ododo et Coles, 1977) ou Y $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ (Muraoka et al., 1977) doit être attribuée à la présence de fluctuations de spins qui ont pour effet d'augmenter γ au voisinage de la concentration critique d'apparition du magnétisme. Des études théoriques (Doniach et Engelsberg, 1966) (Berk et Schrieffer, 1966) (Moriya, 1979) montrent que le coefficient γ doit diverger de manière logarithmique lorsqu'on s'approche de la concentration critique d'apparition du magnétisme :

$$\gamma \sim \log |1 - U n_{(\epsilon_F)}| \quad (\text{III-19})$$

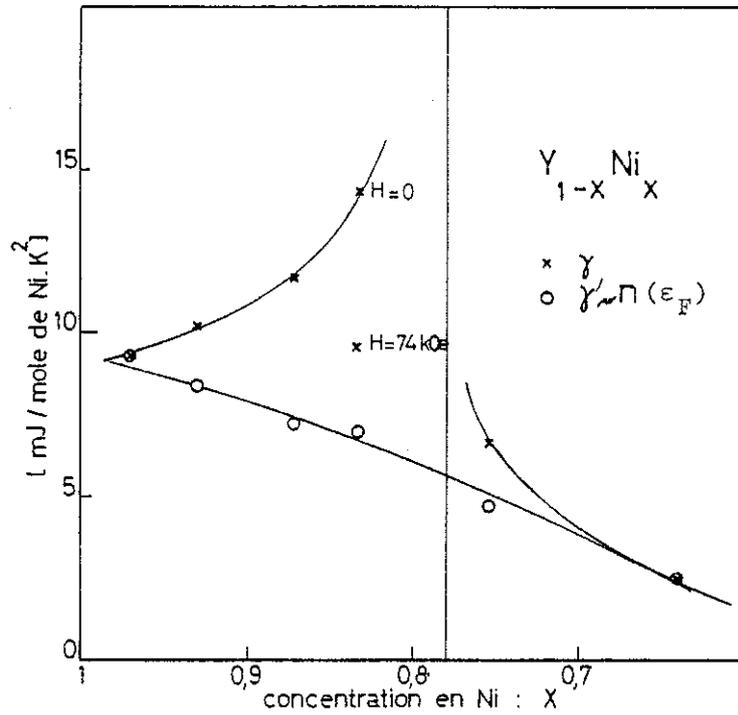


Figure III-16 : Variation des coefficients électroniques de chaleur spécifique γ et γ' en fonction de la concentration x en nickel ; dans le domaine paramagnétique, la valeur de γ' , proportionnelle à $n(\epsilon_F)$ a été obtenue à partir de la valeur de $\chi(0,0)$:
 $\chi(0,0) [1 - U n(\epsilon_F)] = 2 \mu_B^2 n(\epsilon_F)$ et en prenant pour U la valeur trouvée à l'état ferromagnétique.

Dans l'alliage le plus riche en nickel, $Y_{0,03} Ni_{0,97}$, cette contribution supplémentaire à la chaleur spécifique due aux fluctuations de spins est négligeable. Il est alors possible de déterminer à partir de γ la densité d'états au niveau de Fermi de cet alliage. On obtient $n(\epsilon_F) = 1,97$ états par atome, par spin et par eV ; cette valeur est voisine de celle calculée dans le nickel : 2,03 (Shimizu, 1981). En utilisant l'expression (équation III-8) de la susceptibilité superposée en champ nul et à 0 K, $\chi(0,0) = \mu_B^2 n(\epsilon_F) [U n(\epsilon_F) - 1]^{-1}$, on obtient $U n(\epsilon_F) = 1,36$. La valeur de l'intégrale d'échange intraatomique U de cet échantillon est alors de 0,69 eV par orbitale ; elle est proche de celle déterminée dans le nickel métallique (0,62 eV).

Un certain nombre d'études (Lavagna, 1978) (Cyrot et Lavagna, 1979) ont montré que l'intégrale de Coulomb U garde une valeur constante, indépendante de la concentration, dans les alliages Y-M (M = Fe, Co ou Ni). Avec cette hypothèse, on peut considérer que cette valeur de U de 0,69 eV est la même pour les autres alliages plus riches en yttrium. A partir de l'équation III-8 et en utilisant les valeurs de $\chi(0,0)$ du tableau III-1, on peut déterminer la densité d'états au niveau de Fermi dans les autres alliages ferromagnétiques. Les valeurs de $n(\epsilon_F)$ ainsi obtenues sont reportées dans le tableau III-3 ; elles décroissent régulièrement lorsque

:	:	:	:	:	:	:
:	% Ni	97	93	87,2	83,3	:
:	:	:	:	:	:	:
:	$n(\epsilon_F)$	1,97	1,77	1,54	1,49	:
:	états par atome par	:	:	:	:	:
:	spin et par eV	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
:	R	2,8	4,5	16	36	:
:	:	:	:	:	:	:

TABLEAU III-3

la concentration en nickel diminue. Il est également possible de déterminer les valeurs du coefficient $R = |U n(\epsilon_F) - 1|^{-1}$; elles sont reportées sur le tableau III-3 ; ces valeurs tendent à diverger lorsqu'on se rapproche de x_c . Sur la figure III-16, nous avons reporté les valeurs γ' qu'aurait le coefficient γ s'il n'était pas renforcé par les fluctuations de spins. La comparaison avec les alliages paramagnétiques pour lesquels une analyse similaire a été effectuée met clairement en évidence la divergence du coefficient γ à la concentration critique ainsi que la décroissance régulière de la densité d'états.

c - Variation de l'importance des fluctuations de spins avec la concentration

La théorie du très faible ferromagnétisme, établie dans l'approximation de Hartree-Fock, considère seulement les excitations individuelles pour rendre compte des effets thermiques. En fait il faut tenir compte des fluctuations collectives de spins. Ces dernières peuvent être traitées théoriquement en utilisant l'approximation de la phase aléatoire. Des théories récentes traitent de façon plus approfondie ces effets en tenant compte du couplage entre les différentes composantes du vecteur d'onde des fluctuations de spins (couplage mode-mode). Ces théories permettent en particulier d'expliquer la loi de Curie-Weiss généralement observée au-dessus de la température de Curie T_c . Murata et Doniach (1972) puis Moriya et Kawabata (1973) ont ainsi généralisé le modèle du faible ferromagnétisme itinérant.

Les variations thermiques de l'aimantation alors prévues dans les différentes théories sont de la forme :

$$M^2(0,T) \sim (T_c^\eta - T^\eta) \quad (\text{III-20})$$

Les valeurs du coefficient η valant respectivement :

$$\eta_{\text{WIF}} = 2 \quad \eta_{\text{MK}} = \frac{4}{3} \quad \eta_{\text{MD}} = 1$$

dans les théories de Wohlfarth (WIF), de Moriya et Kawabata (MK) et de Murata et Doniach (MD). Nous avons observé sur la figure III-8 que le carré de l'aimantation spontanée varie linéairement avec le carré de la température ($\eta = 2$) seulement pour les alliages les plus riches en nickel. Afin de déterminer la valeur de l'exposant η pour les autres concentrations, nous avons tracé sur la figure III-17 la variation de $\ln [1 - \{M^2(0,T)/M^2(0,0)\}]$ en fonction de $\ln (T/T_c)$ pour tous les alliages Y-Ni étudiés. L'exposant η égal à 2, en accord avec la théorie de Stoner, lorsque la concentration en nickel est inférieure à 93 %, diminue ensuite de façon progressive lorsque la concentration en nickel diminue. Pour l'alliage $Y_{0,13}Ni_{0,87}$, la valeur de η est voisine de celle prévue dans la théorie de Moriya et Kawabata. Enfin, pour l'alliage le plus pauvre en nickel, la théorie de Murata et Doniach semble plus adaptée.

En conclusion, il est donc clair que, comme nous l'avons déjà constaté à partir des résultats de chaleur spécifique, l'influence des fluctuations de spins augmente lorsqu'on se rapproche de la concentration critique d'apparition du magnétisme.

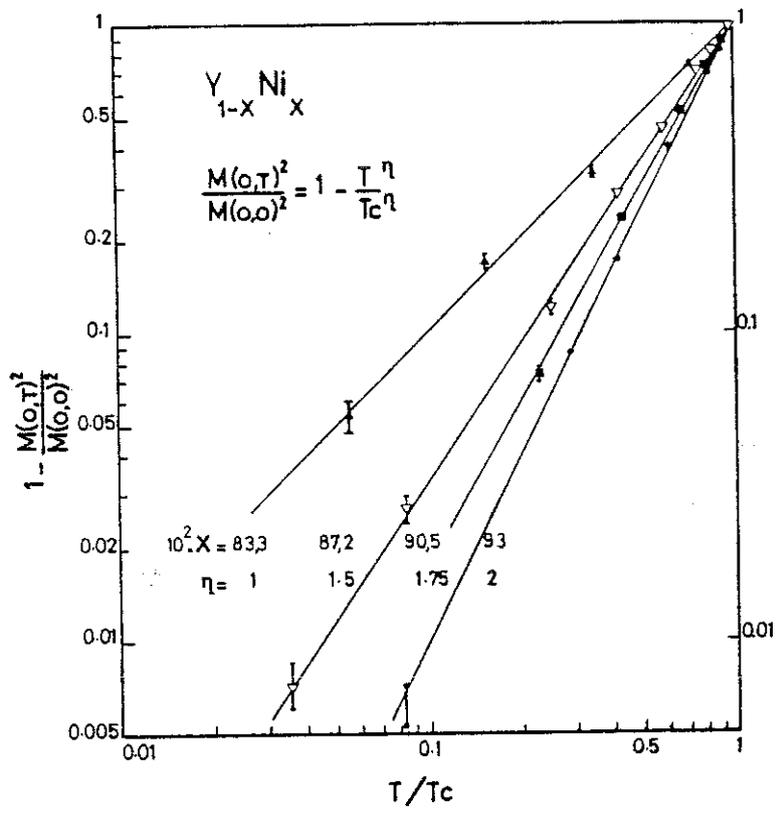


Figure III-17 : Variation de la quantité $[1 - M(0,T)^2/M(0,0)^2]$ en fonction de la température réduite T/T_c pour les différents alliages $Y_{1-x}Ni_x$, en échelles logarithmiques.

d - Moment effectif dans le domaine paramagnétique ; modèle itinérant ou modèle de Heisenberg ?

Comme nous l'avons remarqué précédemment (figure III-13), une loi de Curie-Weiss est observée pour tous les alliages, même au voisinage de T_c . Ce comportement a été prévu par la théorie de Moriya (1979). Le moment effectif déduit de la constante de Curie est bien supérieur à l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K. Comme l'ont montré Rhodes et Wohlfarth (1963), ce résultat est une caractéristique des très faibles ferromagnétiques itinérants. Afin de discuter de cette propriété, ces auteurs ont introduit les quantités q_c et q_s . q_s est le nombre de porteurs magnétiques par atome, relié à l'aimantation à saturation à 0 K selon la relation $q_s = \frac{M(0,0)}{\mu_B} = 2S$; de même q_c représente le nombre de porteurs magnétiques par atome relié au moment effectif déduit de la constante de Curie selon la relation :

$$\mu_{\text{eff}}^2 = q_c (q_c + 2) \text{ avec } q_c = 2S \quad (\text{III-21})$$

S étant le spin des porteurs effectifs. Une telle analyse ne s'applique rigoureusement qu'aux substances obéissant à un modèle de ferromagnétisme du type Heisenberg. Dans ce cas $q_c = q_s$ ($q_c/q_s = 1$), et leur valeur est pratiquement un nombre entier de magnétons de Bohr.

Afin de permettre une classification des métaux ou alliages ferromagnétiques, Rhodes et Wohlfarth ont proposé de reporter sur une même figure les valeurs de q_c/q_s en fonction de T_c pour différents alliages. Les points expérimentaux se situent bien entre deux courbes : d'une part la droite $q_c/q_s = 1$ caractérisant l'existence d'un moment localisé ; d'autre part une hyperbole définie par $q_c/q_s \sim \frac{1}{T_c}$ caractérisant les substances faiblement ferromagnétiques de type itinérant. En effet dans ce dernier cas, il a été montré (Wohlfarth, 1978) que q_s est proportionnel à T_c alors que q_c est indépendant de T_c . Récemment Moriya (1979), en tenant compte des fluctuations de spins, a développé une théorie unique permettant de résoudre la controverse existant entre le magnétisme localisé (magnétisme d'Heisenberg) et le magnétisme itinérant (magnétisme de bande). Il montre alors que dans ces deux cas extrêmes, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss. Dans le cas intermédiaire, des écarts à cette loi peuvent être observés. Dans le cas dit "itinérant", la constante de Curie n'a plus la même signification que dans le cas dit "localisé" ; elle est indépendante de l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K mais elle dépend de la structure de bande au voisinage du niveau de Fermi.

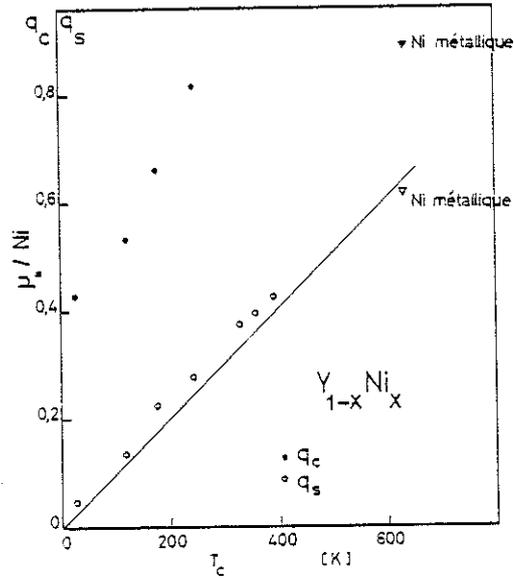


Figure III-18 : Variation de q_c et de q_s en fonction de T_c pour les différents alliages amorphes $Y_{1-x}Ni_x$, et pour le nickel métallique.

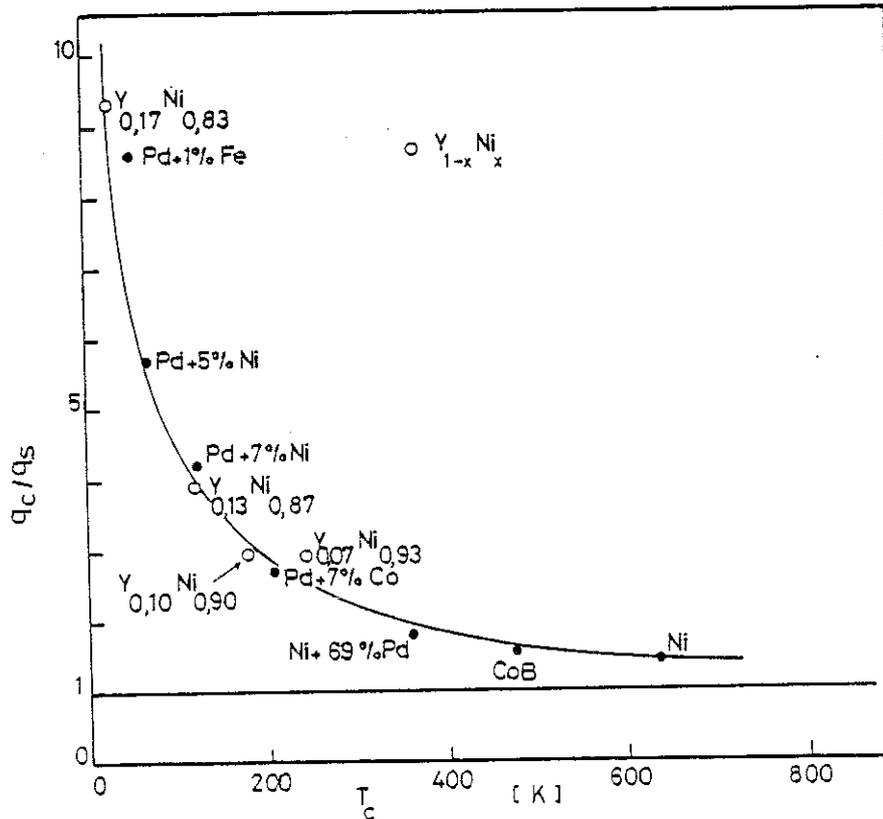


Figure III-19 : Comparaison des valeurs du rapport q_c/q_s en fonction de T_c de quelques alliages $Y_{1-x}Ni_x$ avec celles d'autres composés (Réf. : Rhodes et Wohlfarth, 1963).

Les valeurs de q_s , q_c , q_c/q_s et de T_c des différents alliages amorphes Y-Ni étudiés sont reportées dans le tableau III-1. Les valeurs de q_c et de q_s sont présentées sur la figure III-18 en fonction de T_c . q_s varie linéairement en fonction de T_c ; cependant, contrairement aux prévisions de Wohlfarth, q_c varie avec T_c (figure III-18). Sur la figure III-19 nous avons ajouté nos résultats expérimentaux au tracé précédemment publié de Rhodes et Wohlfarth (1963). Ils se situent tous dans la zone correspondant à un magnétisme de caractère itinérant. Cette analyse des propriétés magnétiques des alliages amorphes Y-Ni doit cependant être considérée avec prudence car les modèles théoriques ont été élaborés pour des matériaux ne comprenant qu'un seul type de porteurs magnétiques. En fait dans les alliages amorphes, par suite de la diversité des environnements, les atomes magnétiques n'ont pas tous le même comportement.

En conclusion, alors que le nickel métallique est un ferromagnétique fort, les alliages amorphes Y-Ni de concentration en nickel supérieure à 78 % sont tous de très faibles ferromagnétiques itinérants, même pour une très faible concentration (3 %) en yttrium. Le modèle de Wohlfarth s'applique bien à basses températures pour les alliages riches en nickel. Cependant il est insuffisant pour rendre compte des propriétés magnétiques des alliages proches de la concentration critique d'apparition du magnétisme où les fluctuations de spins jouent un rôle prépondérant.

III-4 - AMAS MAGNETIQUES AU VOISINAGE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE

alliages $Y_{0,237} Ni_{0,763}$, $Y_{0,245} Ni_{0,755}$, $Y_{0,28} Ni_{0,72}$ et $Y_{0,36} Ni_{0,64}$.

Les alliages considérés ont une concentration en nickel inférieure à la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme x_c évaluée à 78 % Ni.

III-4-1 - Alliage amorphe $Y_{0,245} Ni_{0,755}$

a - Mesures d'aimantation

Résultats expérimentaux : La figure III-20 montre les variations isothermes de l'aimantation $M(H,T)$ de cet échantillon en fonction du champ appliqué. L'alliage ne présente pas d'aimantation spontanée. Les isothermes montrent une forte courbure pour des champs inférieurs à 50 kOe et pour des températures inférieures à 20 K. En champs intenses,

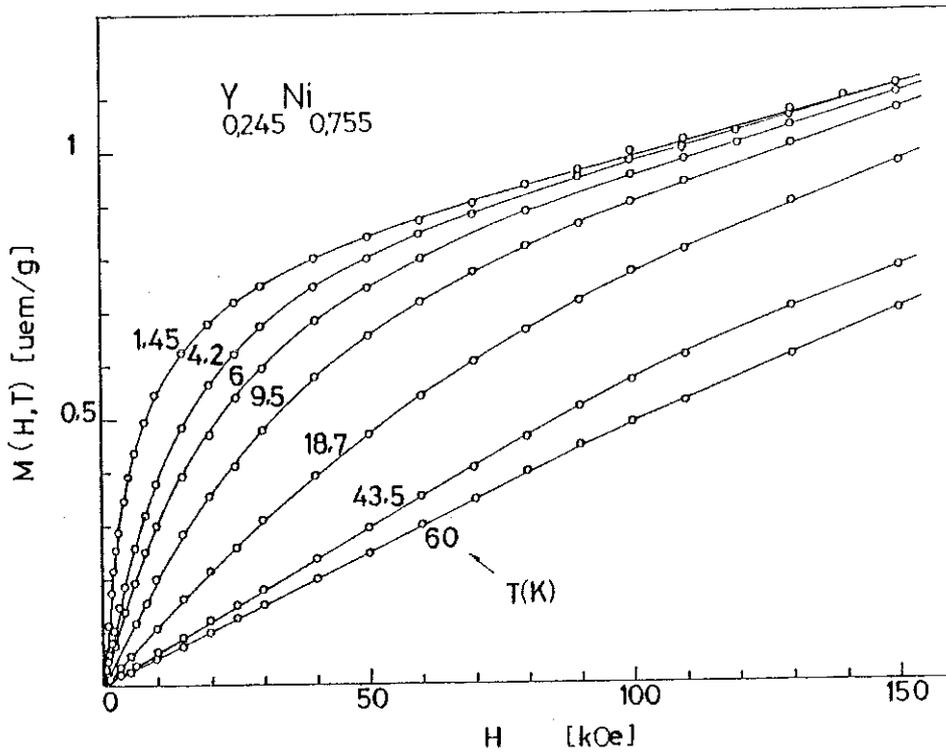


Figure III-20 : Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $\text{Y}_{0,245}\text{Ni}_{0,755}$.

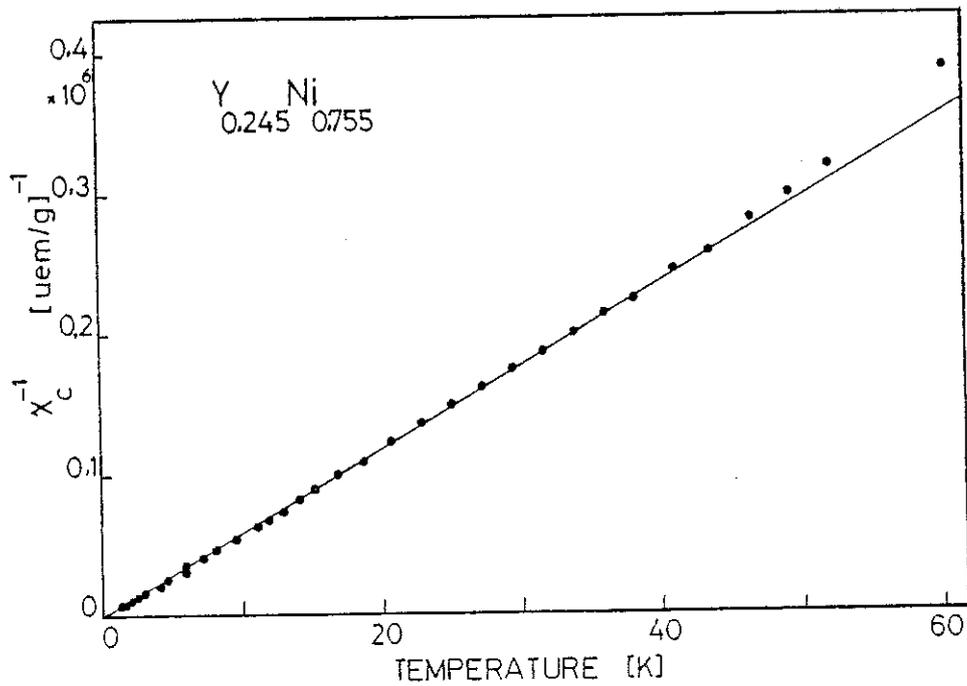


Figure III-21 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité des amas, dans l'alliage $\text{Y}_{0,245}\text{Ni}_{0,755}$.

l'aimantation tend à varier linéairement avec le champ. Les tracés de Arrott associés ne sont pas linéaires, contrairement aux résultats obtenus pour les échantillons plus riches en nickel. Ces propriétés magnétiques sont caractéristiques d'un magnétisme inhomogène. En première approximation, l'aimantation mesurée peut être considérée comme la somme de deux contributions :

$$M(H,T) = M_c(H,T) + \chi_p H \quad (\text{III-22})$$

Le premier terme est dû à des atomes de nickel porteurs de moments magnétiques ; il est responsable des courbures observées en champs faibles sur la figure III-20 ; nous considérons qu'il tend à se saturer en champs intenses. Le second terme provient des atomes non magnétiques ; ils forment une matrice présentant un paramagnétisme de Pauli peu dépendant de la température. Nous avons déduit la valeur de χ_p de la pente en champs forts de la courbe $M(H)$ mesurée à 1,45 K. Sa valeur est de $2,43 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g. La susceptibilité initiale du premier terme $\chi_c(T) = \left[\frac{\partial M_c(H,T)}{\partial H} \right]_{H \rightarrow 0}$ est obtenue en retranchant à la susceptibilité initiale totale $\chi_i(T)$ la susceptibilité χ_p obtenue précédemment. La variation thermique de l'inverse de $\chi_c(T)$ est reportée sur la figure III-21. Alors que l'inverse de $\chi_i(T)$ présente une forte courbure, $\chi_c(T)^{-1}$ varie linéairement avec T et suit une loi de Curie.

$$\begin{aligned} \chi_c(T) &= \chi_i(T) - \chi_p \\ &= \frac{C}{T} \end{aligned} \quad (\text{III-23})$$

Sur la figure III-22, nous avons représenté pour différentes températures les variations de $M_c(H,T)$ en fonction de l'inverse du champ appliqué. En champs intenses et particulièrement à 1,45 K, nous observons des variations linéaires. L'extrapolation à $H^{-1} = 0$ et à 1,45 K permet une détermination de l'aimantation à saturation : $M_s = 0,787$ u.e.m./g. Pour les autres températures, la même extrapolation conduit à des valeurs très proches. La figure III-23 montre la variation de M_c en fonction de H/T pour différentes températures. A l'exception des mesures effectuées à 1,45 K, l'ensemble des points expérimentaux se situent sur une courbe unique.

Analyse : L'ensemble des propriétés observées met en évidence la présence d'amas superparamagnétiques dans une matrice présentant un fort paramagnétisme de Pauli. La susceptibilité de la matrice est du même ordre de grandeur que celle du platine ($1,14 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g) ; c'est une susceptibilité renforcée par l'échange avec un facteur de Stoner voisin de 1. Cette matrice est donc proche des conditions d'apparition du magnétisme, situation très favorable à la formation de moments géants super-

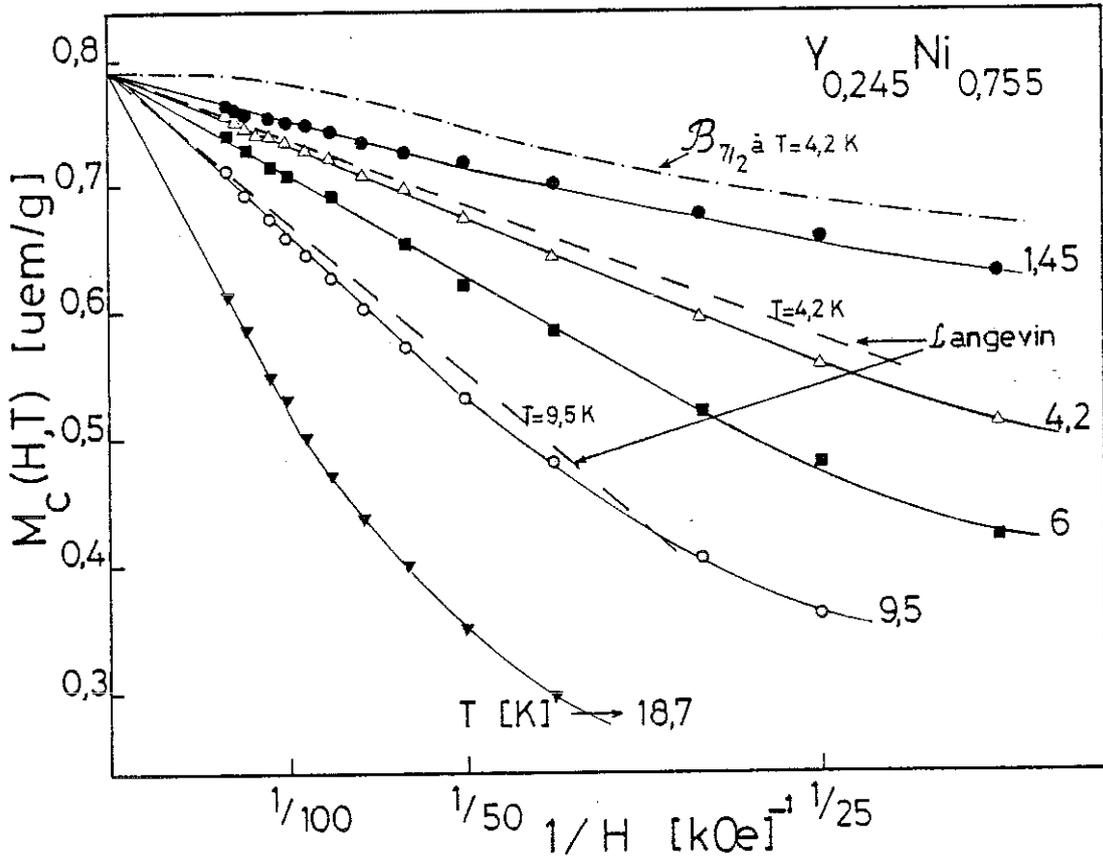


Figure III-22 : Variation de l'aimantation des amas en fonction de $1/H$, dans l'alliage $Y_{0,245} Ni_{0,755}$. Les courbes en traits discontinus sont obtenues à partir de la fonction de Langevin pour $T = 4,2 K$ et $T = 9,5 K$. La courbe en tirets mixtes est obtenue à partir de la fonction de Brillouin $B_{7/2}$ à $T = 4,2 K$.

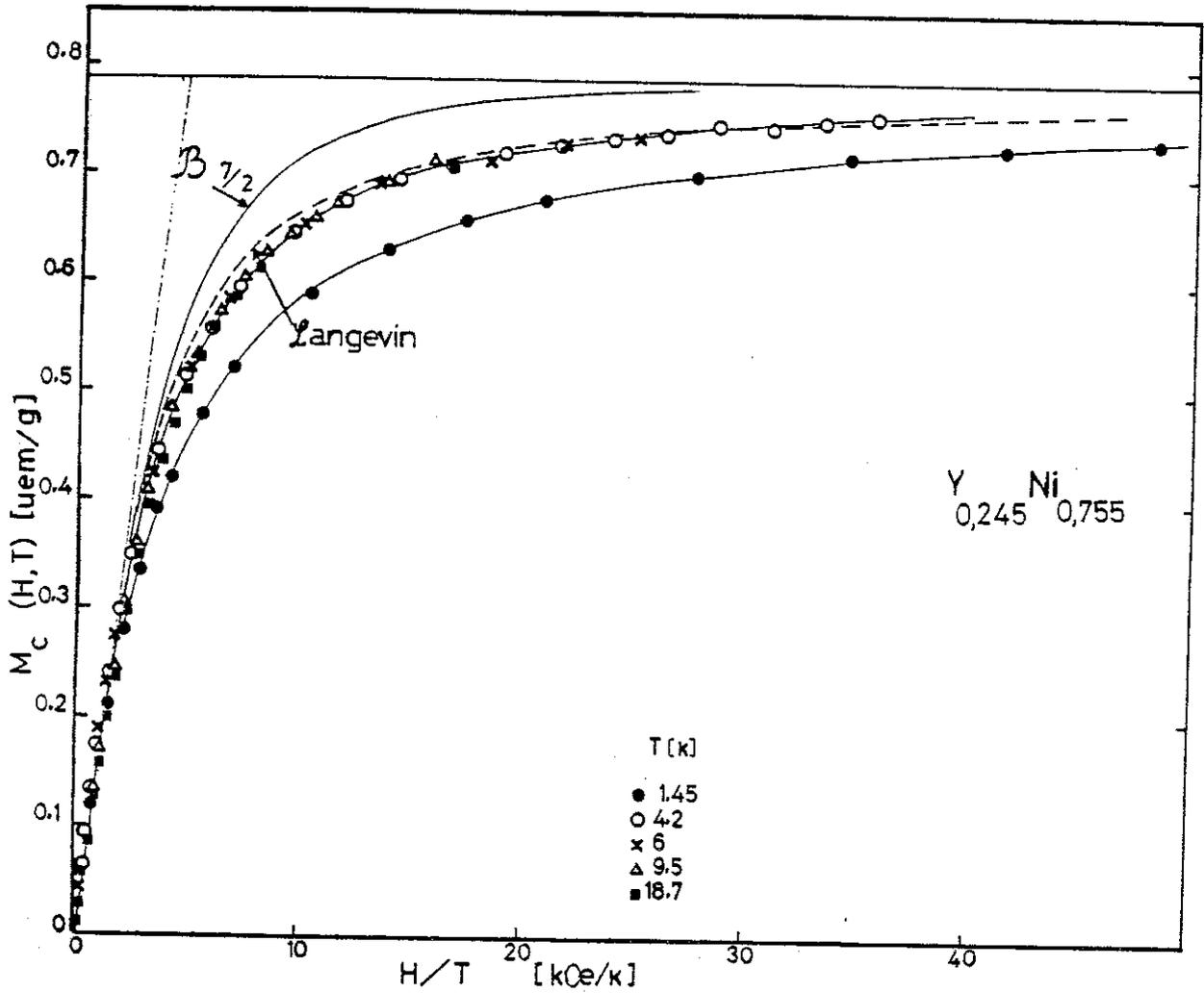


Figure III-23 : Variations isothermes de l'aimantation des amas en fonction de H/T . Comparaison avec les variations des fonctions de Langevin et de Brillouin $B_{7/2}$. La droite en traits mixtes correspond à la loi de Curie.

paramagnétiques. Deux analyses extrêmes peuvent être faites.

Dans un premier cas, l'aimantation de l'amas est considérée comme un moment magnétique m classique et doit être analysée à l'aide d'une loi de Langevin. Dans ce cas la constante de Curie C et l'aimantation à saturation M_s s'écrivent :

$$C = \frac{Nm^2}{3k} \quad (\text{III-24})$$

$$M_s = Nm$$

où N représente le nombre d'amas par gramme d'échantillon et m le moment magnétique moyen des amas. Des valeurs expérimentales de C ($1,69 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./g) et de M_s ($0,787$ u.e.m./g), on obtient $N = 0,88 \cdot 10^{19}$ amas/g et $m = 9,6 \mu_B$. Sur la figure III-23, nous avons tracé la fonction de Langevin ; sa variation est proche des valeurs expérimentales. De même, les lois d'approche à la saturation sont bien analysées dans le modèle de Langevin, comme le montre la figure III-22. Compte tenu de la valeur moyenne du moment magnétique des amas et de la valeur du moment d'un atome de nickel à l'intérieur d'un amas ($\sim 0,04 \mu_B$ dans l'alliage faiblement ferromagnétique le plus proche : $Y_{0,17} Ni_{0,83}$) le nombre d'atomes de nickel concernés à l'intérieur d'un amas est très grand et l'hypothèse de Langevin ci-dessus est justifiée.

Dans le second cas, le moment de l'amas est du type :

$$m = g \mu_B S \quad (g = 2) \quad (\text{III-25})$$

où S est un nombre quantique entier ou demi-entier. Dans ce modèle, les corrélations entre électrons doivent être très fortes. La constante de Curie s'écrit alors :

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S (S+1)}{3 k} \quad (\text{III-26})$$

on en déduit les valeurs suivantes : $N = 1,12 \cdot 10^{19}$ amas/g et $S = 3,8 \mu_B$. Sur la figure III-23 nous avons également tracé la fonction de Brillouin $B_{7/2}$. Les points expérimentaux se situent nettement en-dessous de cette courbe avec un écart qui augmente avec H/T . De plus, les lois d'approche à la saturation que nous avons observées ne suivent pas la variation prévue dans une loi de Brillouin (figure III-22). Il semble donc que le modèle d'amas superparamagnétiques obéissant à une loi de Langevin est mieux adapté.

Le comportement particulier observé sur la figure III-23 à $1,45$ K correspondant à une diminution de l'aimantation des amas doit

provenir d'une augmentation de la taille des amas et met en évidence l'existence d'interactions à longue portée oscillantes du type Ruderman Kittel. En effet, la formation de l'amas a pour origine une zone où statistiquement quelques atomes de nickel sont proches voisins et, en conséquence, magnétiques. L'aimantation de l'amas correspond à une polarisation du type RKKY de la matrice par ce noyau magnétique. Donc, à l'augmentation observée de la taille des amas, est associée une polarisation négative d'un plus grand nombre d'atomes à la périphérie ; il en résulte alors une réduction du moment moyen de l'amas.

b - Mesures de chaleur spécifique

Résultats expérimentaux : Afin de préciser les propriétés de l'alliage $Y_{0,245}Ni_{0,755}$, nous avons entrepris des mesures de la chaleur spécifique C_s , entre 0,3 et 10 K, avec et sans champ magnétique. Les variations de la quantité C_s/T en fonction de T^2 sans champ et avec un champ H de 74,2 kOe sont présentées sur la figure III-24. En l'absence de champ, une forte remontée est mise en évidence au-dessous de 3 K. Sous le champ de 74,2 kOe, la remontée à basse température disparaît mais la valeur de C_s/T au-dessus de 4 K est plus élevée. Dans un champ appliqué intermédiaire de 16,5 kOe, la courbe expérimentale C_s/T en fonction de T^2 passe par un maximum à basse température (encart de la figure III-24).

A basse température, la chaleur spécifique totale est la somme de trois contributions :

$$C_s = \gamma T + \beta T^3 + C_m \quad (\text{III-27})$$

Les deux premiers termes proviennent respectivement des contributions électronique et de réseau. Dans l'alliage considéré le troisième terme, C_m , est dû aux amas magnétiques. Nous remarquons sur la figure III-24 que les points expérimentaux obtenus, d'une part en champ nul et à des températures supérieures à 5,5 K, d'autre part sous 74,2 kOe et à $T < 2$ K, se situent approximativement sur une même droite. Ceci permet de supposer que dans ces deux situations la contribution des amas magnétiques doit être très faible. Aussi du tracé C_s/T en fonction de T^2 , nous pouvons déterminer directement les valeurs de γ et de β :

$$\gamma = 4,95 \pm 0,05 \text{ m J } \cdot \text{ mole}^{-1} \cdot \text{ K}^2 \text{ et } \beta = 0,14 \pm 0,01 \text{ m J } \cdot \text{ mole}^{-1} \cdot \text{ K}^{-4}$$

Nous pouvons alors extraire la contribution magnétique C_m présentée sur la figure III-25. Nous observons un maximum dont l'amplitude ne varie pas avec le champ appliqué. Par contre la température T_s du maximum croît lorsque le champ augmente. T_s est de 0,8 K en champ nul.

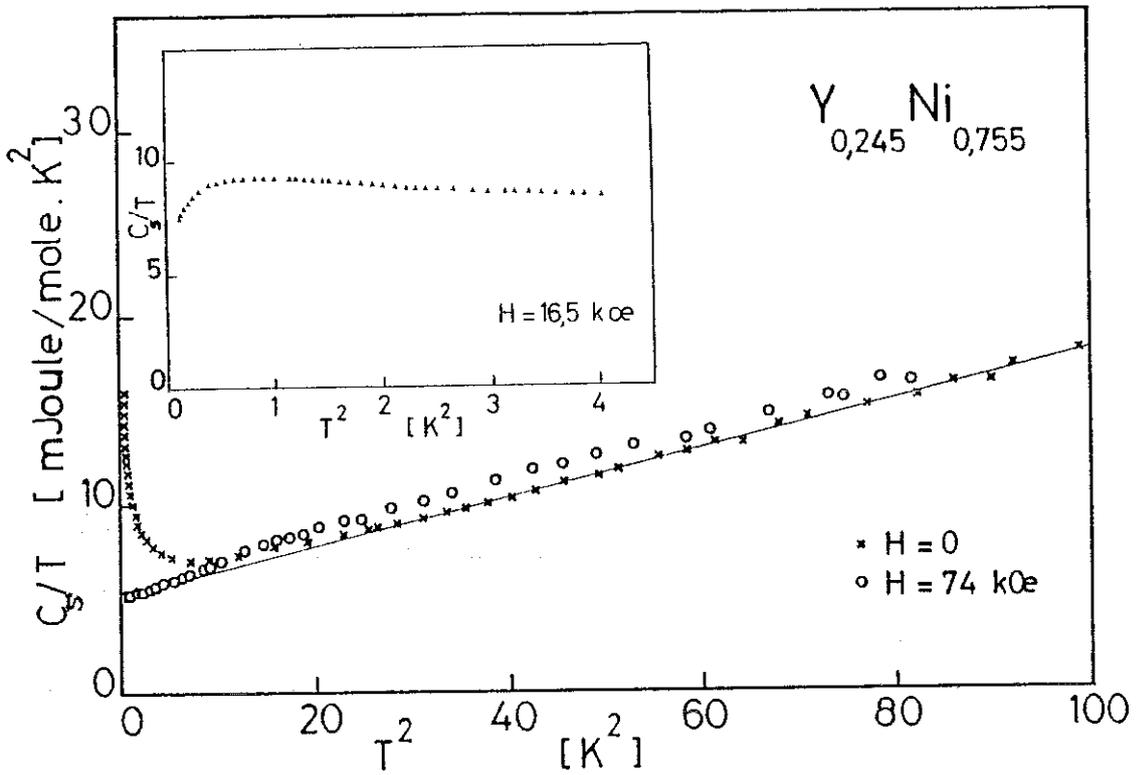


Figure III-24 : Alliage $Y_{0,245} Ni_{0,755}$: Variation de C_s/T en fonction de T^2 en champ nul et sous un champ de 74 KOe. L'encart représente cette même variation aux basses températures et sous 16,5 KOe.

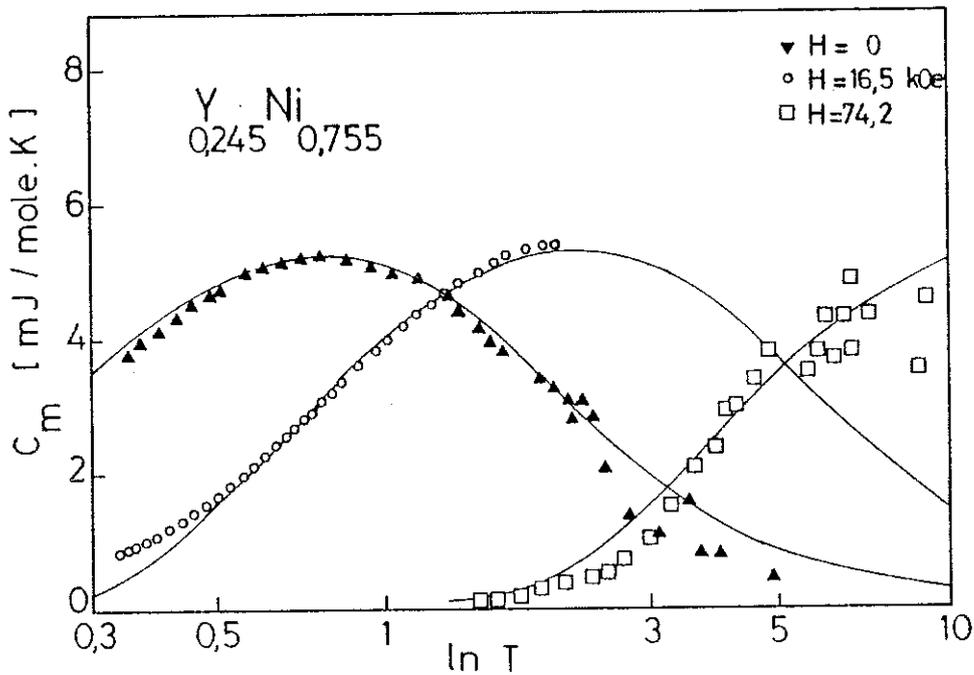


Figure III-25 : Alliage $Y_{0,245} Ni_{0,755}$: Variation de la contribution magnétique C_m à la chaleur spécifique en fonction de $\ln T$, en champ nul et sous 16,5 et 74 KOe. Les courbes en traits pleins représentent les valeurs calculées.

Analyse : Nous avons essayé d'interpréter les résultats expérimentaux à l'aide des théories basées sur l'existence d'amas.

Le modèle le plus simple, développé par Schroder (1961), consiste à considérer des amas rigides de taille unique et constante et pratiquement sans interactions entre eux. Chaque amas se comporte comme une entité magnétique de spin S soumise à un champ magnétique effectif H_e . Il en résulte une anomalie Schottky dans la variation thermique de la chaleur spécifique. Cette contribution s'exprime selon la relation

$$C_s = (k_B/2) [E(\theta_s/T) - E\{(2S+1)\theta_s/T\}] \quad (\text{III-28})$$

où $E(x) = x^2 e^x / (e^x - 1)^2$ est la fonction d'Einstein et $\theta_s = g \mu_B H_e / k_B$.

θ_s représente la séparation des $2S+1$ niveaux d'énergie dans le champ effectif H_e . Dans le modèle considéré, en champ extérieur nul, doit subsister un champ d'anisotropie locale, de telle sorte que $H_e = H_a$. Sous l'application d'un fort champ extérieur H , H_e et θ_s augmentent. C_s s'étend sur une plus grande gamme de températures et le maximum de C_s se déplace vers une température plus élevée.

Nous avons essayé d'appliquer ce modèle aux résultats observés. Si N_s est le nombre d'amas par mole d'alliage, la contribution magnétique C_m associée est alors égale à $N_s C_s$. Le meilleur accord entre les points expérimentaux présentés sur la figure III-25 et les courbes $N_s C_s$ obéissant à l'équation III-27 a été obtenu avec les valeurs suivantes des paramètres : $S = 4,7 \pm 1,3 \mu_B$; $N_s = 8,6 \pm 1.10^{20}$ amas par mole $Y_{0,245} Ni_{0,755}$; $H_e = 5,5 \pm 0,5$ KOe lorsque $H = 0$ et, respectivement, 17 ± 3 KOe et 75 ± 10 KOe lorsque $H = 16,5$ KOe et $74,2$ KOe. N_s est le paramètre déterminé avec le plus de précision. En effet, dès que S est supérieur à 1, la valeur du maximum de la fonction C_s est pratiquement égale à $k_B/2$. En conséquence, N_s est directement déduit de la valeur du maximum de C_m . D'après la figure III-25, nous voyons que le nombre N_s d'amas par mole reste inchangé sous l'application d'un champ. Par contre, S et H_e ne peuvent pas être déterminés avec grande précision à cause de leur rôle interchangeable dans l'expression de C_s .

Les valeurs de N ($1,3 \pm 0,15 \cdot 10^{19}$ amas/g) et de S ainsi obtenues sont en accord avec celles déduites des mesures d'aimantation.

Les points expérimentaux présentent des déviations systématiques par rapport aux courbes calculées dans le domaine des très basses températures (figure III-25). La contribution magnétique C_m reste supérieure à celle prévue dans un comportement idéal d'amas sans interaction entre eux. Cet écart doit provenir de l'existence de faibles interactions entre les amas. Ces amas doivent être gelés à une température environ deux fois plus faible que la température du maximum de C_m en champ nul (0,8 K).

La variation thermique de la susceptibilité doit alors présenter un maximum vers 0,4 K, température inférieure à la plus basse température étudiée.

c - Conclusion

Nous avons mis en évidence l'existence d'amas magnétiques à l'intérieur d'une matrice non magnétique. Ces amas s'étendent sur plusieurs centaines d'atomes (~ 850) pour lesquels le critère de Stoner est satisfait. De très faibles interactions entre les amas semblent exister.

Alors que les mesures d'aimantation s'interprètent mieux dans la théorie classique d'amas superparamagnétiques, les mesures de chaleur spécifique sont en très bon accord avec un modèle qui consiste à considérer le spin total d'un amas comme un nombre quantique.

Ceci montre les limites de chacun des deux modèles. Dans les deux cas, les amas dans tout l'alliage sont supposés avoir une taille unique et indépendante de la température, ce qui n'est certainement pas le cas. D'autre part, les mesures d'aimantation sont surtout sensibles aux gros amas, pour lesquels une description classique est plus appropriée, alors que les mesures de chaleur spécifique donnent une importance prépondérante aux effets quantiques, associés à de petits amas. Il ne faut donc pas s'attendre à avoir un accord quantitatif parfait entre les résultats obtenus par les deux techniques.

III-4-2 - Alliage amorphe $Y_{0,237} Ni_{0,763}$

a - Résultats expérimentaux

Les variations isothermes de l'aimantation de cet alliage présentées sur la figure III-26 sont très similaires à celles de l'échantillon précédent, $Y_{0,245} Ni_{0,755}$. Les tracés de Arrott associés ne sont

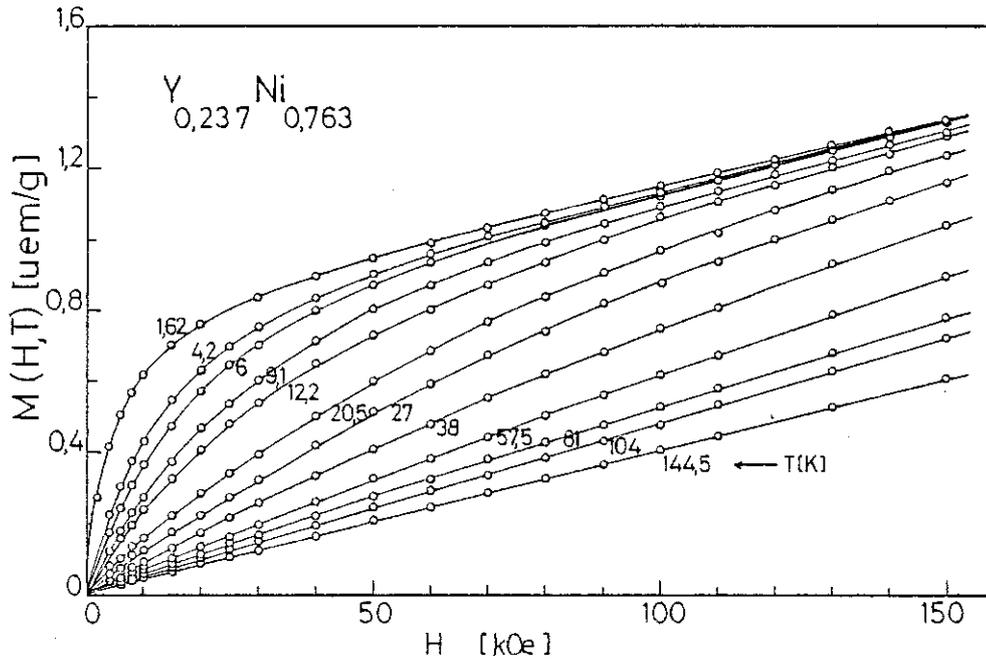


Figure III-26 : Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $Y_{0,239} Ni_{0,763}$.

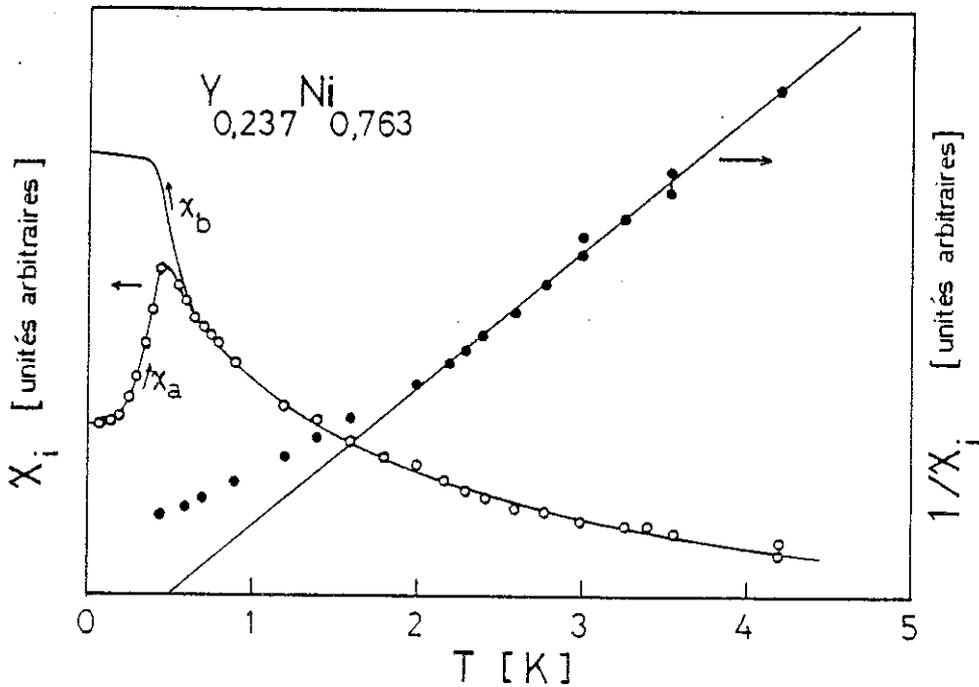


Figure III-27 : Variation à basse température de la susceptibilité initiale mesurée en températures croissantes (χ_a) et décroissantes (χ_b), et variation thermique de l'inverse de la susceptibilité initiale.

linéaires que pour des températures supérieures à 15 K et montrent qu'aucun ordre magnétique n'apparaît jusqu'à 1,62 K.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité à très basse température. Après refroidissement en champ nul, jusqu'à 60 mK, la susceptibilité a été mesurée sous un champ fixe de 32 Oe en températures croissantes (χ_a) puis décroissantes (χ_b). Les variations thermiques de χ_a et de χ_b en dessous de 4,2 K sont présentées sur la figure III-27. χ_a commence par croître pour présenter un maximum très marqué à une température T_M qui vaut 0,45 K. En dessous de 0,6 K, χ_b est identique à χ_a . Pour les températures inférieures à 0,6 K, une hystérésis apparaît ; χ_b croît très fortement au voisinage de T_M puis garde une valeur pratiquement constante jusqu'à 60 mK. Lorsque le champ est supprimé, du traînage est observé : l'aimantation rémanente décroît au cours du temps. Ces propriétés suggèrent un comportement de verre de spins avec une température de blocage T_M .

Au-dessus de 1,5 K, l'aimantation peut se décomposer comme pour l'alliage précédent en deux termes selon la relation III-22. La valeur de $\chi_p(0)$ peut être estimée à partir de la susceptibilité en champs forts de l'aimantation mesurée à 1,62 K ; elle vaut $3,48 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g. Cette valeur est encore plus élevée que dans l'alliage précédent et montre que la matrice est plus proche de l'apparition du magnétisme. En retranchant cette valeur de χ_p à la susceptibilité initiale, l'inverse de la susceptibilité, due aux atomes de nickel magnétiques, alors obtenue ne varie pas linéairement avec la température. Pour que cette quantité suive une loi de Curie-Weiss, c'est-à-dire pour que l'équation suivante :

$$\chi_c = \chi_i(T) - \chi_p(T) = \left. \frac{d M_c(H, T)}{d H} \right]_{H \rightarrow 0} = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{III-29})$$

soit vérifiée, nous avons supposé une dépendance thermique de $\chi_p(T)$ de la forme :

$$\chi_p(T) = \chi_p(0) (1 - \alpha T) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{790} \quad (\text{III-30})$$

A très basse température, la contribution de Pauli est négligeable devant la susceptibilité initiale χ_i ; la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité χ_c des amas est alors égale à celle de χ_i , présentée sur la figure III-27. L'abscisse à l'origine de la partie linéaire de cette variation détermine une température de Curie paramagnétique θ de 0,5 K. La variation de $\chi_c(T)^{-1}$ de 4,2 K à la température

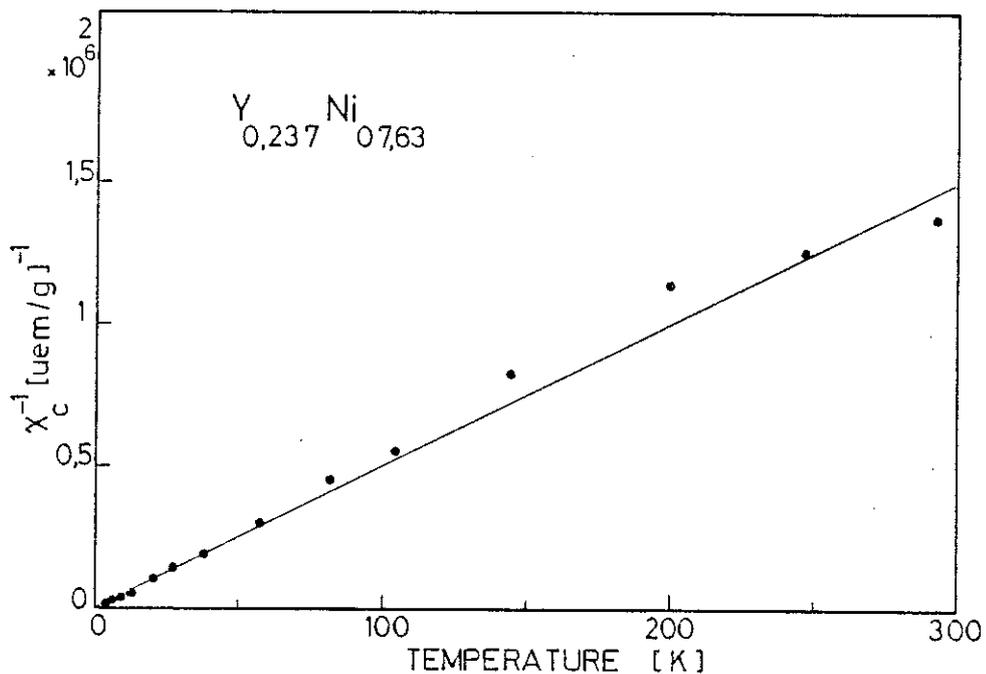


Figure III-28 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité des amas dans l'alliage $Y_{0,237}Ni_{0,763}$.

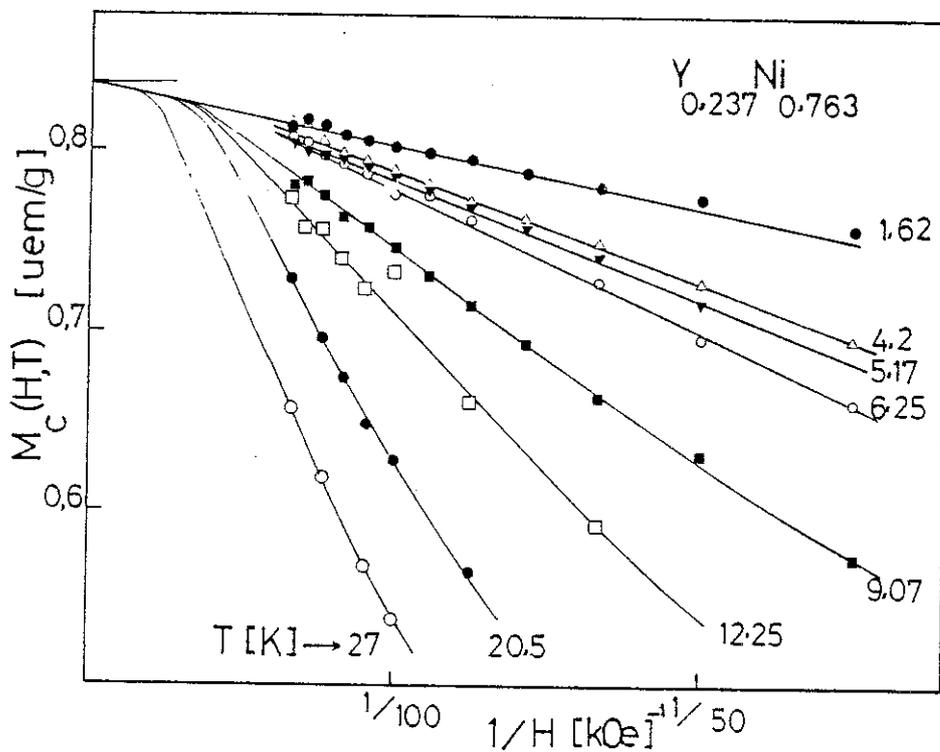


Figure III-29 : Variation de l'aimantation des amas en fonction de $1/H$, dans l'alliage $Y_{0,237}Ni_{0,763}$.

ambiante est présentée sur la figure III-28. Nous en déduisons la valeur de la constante de Curie : $C = 200.10^{-4}$ u.e.m./g.

Comme pour l'échantillon précédent, la contribution des amas $M_c(H,T)$ à l'aimantation varie en $1/H$ en champs forts et aux très basses températures (figure III-29). La valeur de l'aimantation à saturation M_s est déduite de l'extrapolation à $H^{-1} = 0$ des mesures effectuées à 1,62 K. Nous avons également analysé les valeurs de C et de M_s dans les deux modèles décrits précédemment. Les différentes valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III-4. Le nombre N de clusters par gramme est pratiquement inchangé par rapport à l'échantillon précédent ; par contre, les valeurs de m et de S sont plus grandes dans l'échantillon le plus riche en nickel, plus proche de la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme.

Sur la figure III-30, nous avons reporté les valeurs expérimentales de $M_c(H,T)$ en fonction de $\frac{H + \lambda M}{T}$ où λ est le coefficient de champ moléculaire avec $\lambda = \frac{\theta}{C}$. Ils ne se situent pas sur une courbe unique. En particulier les points mesurés à 1,62 K sont nettement en-dessous de ceux obtenus à plus haute température. Nous avons également tracé sur cette figure la fonction de Brillouin la plus proche $B_{9/2}$ et la fonction de Langevin. Cette dernière est plus proche des valeurs expérimentales.

b - Analyse

Sur la figure III-29 nous remarquons qu'une extrapolation à $H^{-1} = 0$ des mesures effectuées en champs forts et à différentes températures conduit à une valeur de l'aimantation à saturation qui augmente avec la température. Les variations observées ne suivent pas la loi d'approche à la saturation en $1/H$ prévue dans la théorie de Langevin et encore moins celle déduite d'une loi de Brillouin.

Afin d'obtenir une loi de Curie-Weiss pour la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité des amas, nous avons supposé que la susceptibilité de la matrice diminue lorsque la température croît, selon la relation $\chi_p(T) = \chi_p(0) (1 - \alpha T)$. En fait cette dépendance de χ_p avec la température est simplement un artifice de calcul qui masque le véritable comportement des amas. De plus, même pour des températures très éloignées de $T_M = 0,45$ K, l'aimantation des amas ne se situe pas sur une

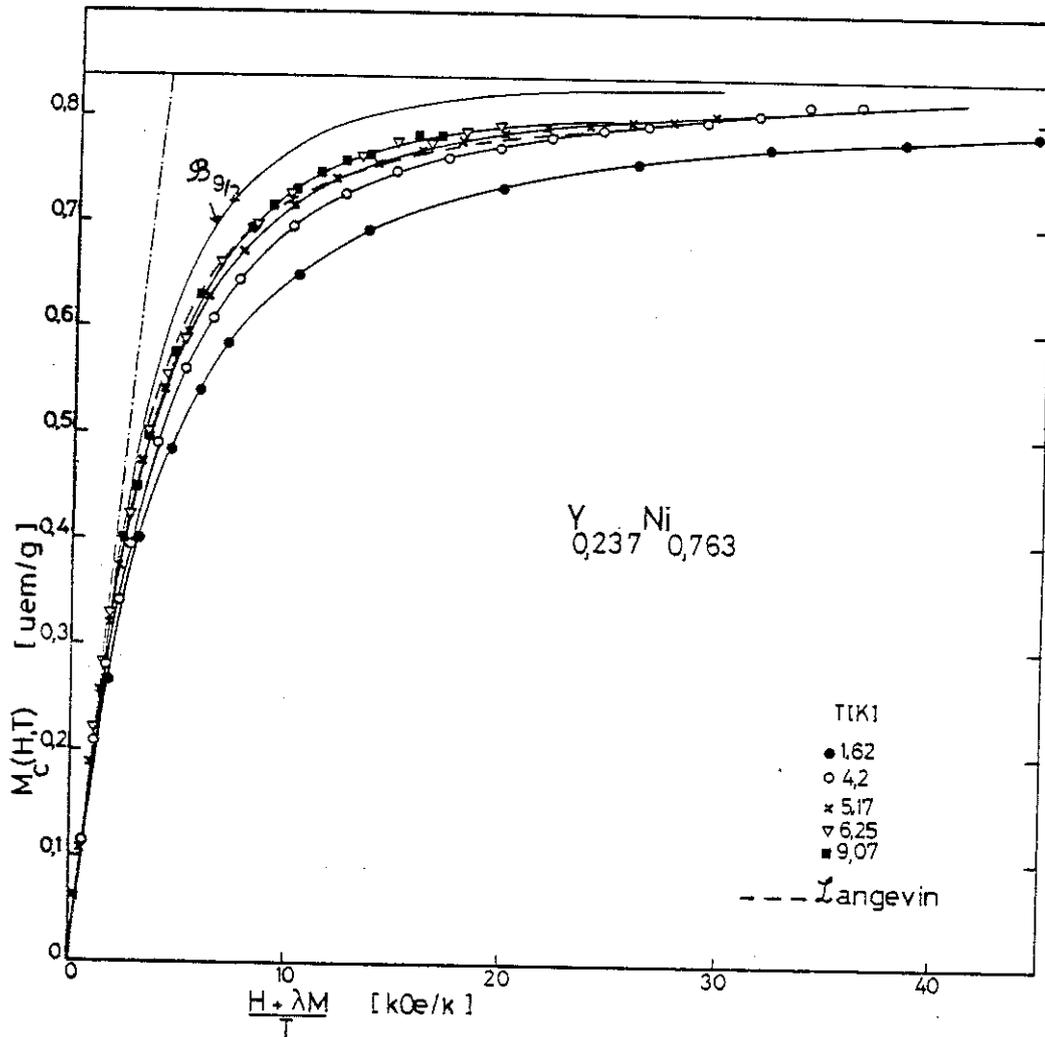


Figure III-30 : Variations isothermes de l'aimantation des amas en fonction de $\frac{H + \lambda M}{T}$ ($\lambda = 2500 \text{ u.e.m. g}^{-1}\text{-Oe}^{-1}$). Comparaison avec les variations obtenues à partir des fonctions de Langevin et de Brillouin $B_{9/2}$. La droite en traits mixtes correspond à la loi de Curie-Weiss.

courbe unique en fonction de $\frac{H + \lambda M}{T}$. Comme dans l'échantillon précédent, la diminution de l'aimantation lorsque la température décroît doit provenir d'une augmentation de la taille des amas. Enfin, comme l'ont proposé certains auteurs pour les composés $Be_2 Mn_{1-x} Fe_x$ (Jesser, 1979), la taille des amas peut varier avec le champ appliqué.

L'alliage $Y_{0,237} Ni_{0,763}$ a un comportement magnétique plus complexe que celui de $Y_{0,245} Ni_{0,755}$. Plus riche en nickel, il est plus proche de la condition d'apparition du ferromagnétisme homogène. Les amas ont une taille importante et une forte probabilité de se chevaucher. Les modèles simples supposant des amas très dilués, de moment constant, ne peuvent alors pas s'appliquer dans notre cas.

III-4-3 - Alliages amorphes $Y_{0,28} Ni_{0,72}$ et $Y_{0,36} Ni_{0,64}$

Les variations isothermes de l'aimantation de l'alliage $Y_{0,28} Ni_{0,72}$ sont présentées sur la figure III-31. Le comportement observé est très semblable à celui des deux alliages précédemment décrits. A 1,51 K, nous pouvons déterminer les valeurs de χ_p et de l'aimantation à saturation absolue des amas ; elles sont reportées dans le tableau III-4. Cependant une analyse quantitative identique à celle effectuée dans les deux alliages plus riches en nickel n'est pas possible : aucune variation de la susceptibilité des amas de type Curie-Weiss n'est observée. La valeur de la susceptibilité de la matrice est supérieure à celle de l'échantillon $Y_{0,245} Ni_{0,755}$; celle de M_s est supérieure à celle des deux alliages plus riches en nickel (voir tableau III-4). Cette importance inattendue de l'aimantation des amas et de la susceptibilité de la matrice peut être à l'origine du comportement complexe observé de l'inverse de la susceptibilité χ_c . Une telle augmentation de l'aimantation est peut-être réminiscente de la résurgence du magnétisme observée dans les composés cristallisés Y-Ni dans cette zone de concentrations.

L'alliage $Y_{0,36} Ni_{0,64}$ est nettement moins magnétique. La constante de Curie déduite des mesures de susceptibilité effectuées dans 7 kOe est d'un ordre de grandeur plus faible que pour les alliages précédents. Cependant le comportement n'est pas celui d'un paramagnétique de Pauli pur. Une courbure en champs faibles est observée, due à la contribution de quelques amas. Cette contribution est cependant très faible. Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées dans cet alliage. La valeur du coefficient électronique γ est de 2,49 mJ/mole de Ni.K² (voir figure III-16)

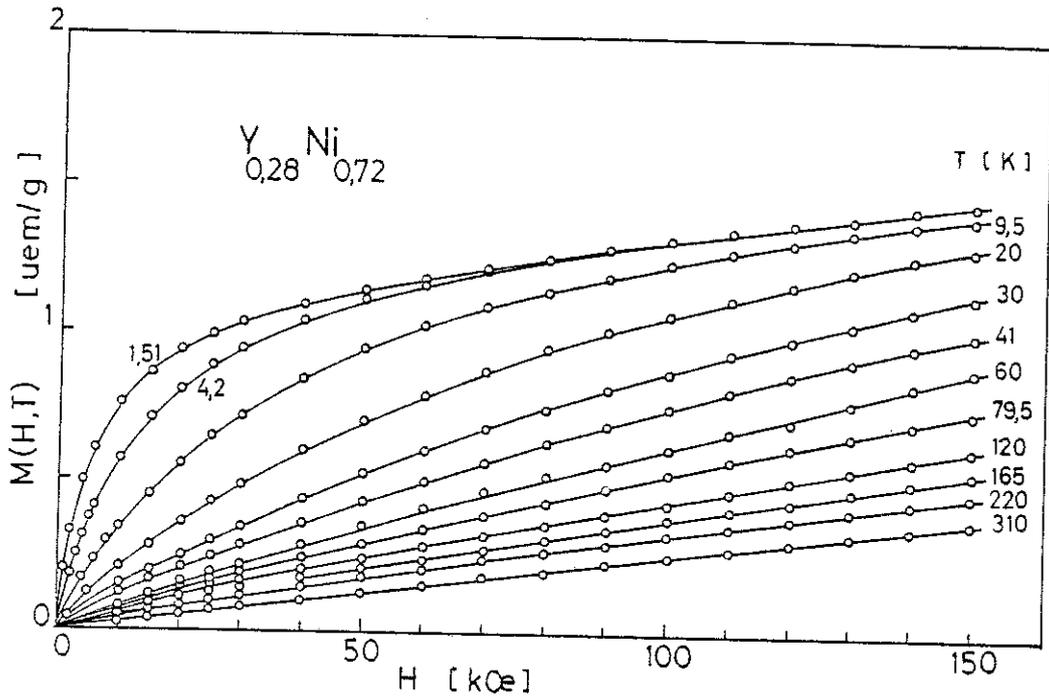


Figure III-31 : Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage $Y_{0,28}Ni_{0,72}$.

	$X_p(O)_{H \rightarrow \infty}$ 10^{-6} uem/g	M_s uem/g	C 10^{-6} uem/g	θ K	Brillouin		Langevin		T_g K	T_M K
					S μ_B	N 10^{19} a/g	m μ_B	N 10^{19} a/g		
$Y_{0,237}Ni_{0,763}$	3,48	0,838	200	0,5	4,33	1,04	10,6	0,85		0,45
$Y_{0,245}Ni_{0,755}$	2,43	0,787	169	0	3,8	1,12	9,6	0,88	0,8	
$Y_{0,277}Ni_{0,722}$	2,55	1,12								
$Y_{0,36}Ni_{0,64}$	1,96	0,16								

Tableau III-4

III-5 - CONCLUSION

L'étude des propriétés magnétiques des alliages amorphes Y-Ni permet d'approfondir la connaissance du magnétisme 3 d dans les alliages terre rare-métal de transition.

Une concentration critique $x_c = 0,78$ sépare deux comportements magnétiques différents.

Pour $x > 0,78$, le magnétisme a le caractère d'un très faible ferromagnétisme homogène. Au fur et à mesure que l'on se rapproche de la concentration critique x_c , le coefficient de renforcement R croît fortement : la susceptibilité superposée en champ nul et à 0 K tend à diverger à x_c ; de même les fluctuations de spin deviennent très importantes et sont responsables de la divergence du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique. Une analyse simplifiée nous a permis de montrer que lorsque la concentration en nickel diminue, la densité d'états décroît régulièrement.

Pour $x < 0,78$, les alliages ne présentent pas d'aimantation spontanée à basse température ; le critère de Stoner n'est pas satisfait. Dans le domaine de concentrations étudiées, le magnétisme devient inhomogène. Des nuages de polarisation sont nucléés sur un grand volume par quelques atomes de nickel pour lesquels le critère de Stoner est satisfait. La valeur plus élevée de l'aimantation des amas, observée dans l'alliage $Y_{0,277} Ni_{0,722}$ peut avoir la même origine (voir chapitre IV) que la résurgence du magnétisme observée dans les composés cristallisés $Y_2 Ni_7$ et YNi_3 . Pour des concentrations suffisamment éloignées de x_c , l'importance relative de l'aimantation des amas par rapport à l'aimantation de la matrice décroît fortement.

L'évolution des propriétés magnétiques des alliages amorphes $Y_{1-x} Ni_x$ avec la concentration en nickel est très similaire à celle observée dans le système amorphe $Ni_x P_{1-x}$ (Berrada et al., 1978) pour lequel la concentration critique est $x_c = 0,82$. Dans ces deux systèmes, les constituants présentent une forte différence d'électronégativité.

Bien que des similitudes apparaissent entre les propriétés des alliages étudiés et celles des solutions solides cristallisées telles que Ni-Pt (Beille et al., 1974) Ni-Rh (Muellner et Kouvel, 1975) ou

Ni-Cu (Ododo et Coles, 1977), on ne peut pas pousser très loin la comparaison, car dans ces alliages les constituants sont pratiquement iso-électroniques et la structure de bande et la densité d'états au niveau de Fermi varient peu avec la concentration. L'évolution des propriétés magnétiques avec x provient alors de la seule variation des intégrales locales d'échange U avec la concentration.

Au contraire, l'yttrium et le nickel ont une grande différence d'électronégativité. A la formation de l'alliage, il se produit un transfert des électrons 4 d de l'yttrium vers la bande 3 d du nickel. Lorsque le pourcentage en yttrium augmente, le remplissage de la bande 3 d et la diminution de la densité d'états au niveau de Fermi jouent un rôle prépondérant.

CHAPITRE IV

PROPRIETES MAGNETIQUES DES

ALLIAGES AMORPHES $Y_{1-x}Fe_x$

IV-1 - <u>INTRODUCTION</u>	89
IV-2 - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	90
IV-2-1 - <u>Mesures de susceptibilité et d'aimantation</u>	90
a - Mesures de susceptibilité	
b - Mesures d'aimantation	
c - Etude des effets d'hystérésis et de traînage	
IV-2-2 - <u>Mesures d'effet Mössbauer</u>	104
a - Variation avec la température	
b - Spectres Mössbauer sous champ	
IV-2-3 - <u>Chaleur spécifique</u>	112
IV-3 - <u>ANALYSE ET DISCUSSION</u>	112
IV-3-1 - <u>Comportement verre de spins</u>	114
a - Caractérisation de l'état verre de spins	
b - Relaxation de l'aimantation	
IV-3-2 - <u>Intéactions magnétiques dans les alliages $Y_{1-x}Fe_x$</u>	117
a - Ordre ferromagnétique à courte distance	

b - Mise en évidence de la présence simultanée d'interactions positives et négatives

IV-3-3 - Magnétisme 3d du fer

120

CHAPITRE IV

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES

AMORPHES $Y_{1-x}Fe_x$

IV-1 - INTRODUCTION

Les composés cristallisés Y-Fe sont généralement ferromagnétiques (Givord et al., 1971) ; cependant la faible valeur de la température d'ordre de Y_2Fe_{17} (300 K), la structure hélimagnétique du composé Lu_2Fe_{17} (Givord et Lemaire, 1974) ont été interprétées comme résultant d'interactions négatives entre des paires d'atomes de fer, associées aux distances interatomiques les plus courtes. Dans ces composés Y-Fe, la décroissance du moment du fer quand le taux d'yttrium augmente est similaire à celle observée dans les composés Y-Co (Buschow et al., 1977). Mais le moment du fer atteint $1,7 \mu_B$ dans YFe_2 , composé le plus riche en yttrium. La disparition du magnétisme du fer ne peut donc pas être étudiée dans ce système à l'état cristallisé.

Les alliages amorphes peuvent être étudiés sur une gamme de concentrations plus étendue. Rhyne et al., (1974) ont montré que l'alliage amorphe YFe_2 ne présente pas d'ordre magnétique à longue distance bien que des phénomènes d'hystérésis aient été observés à la température de l'hélium liquide. Des mesures ultérieures ont montré que YFe_2 (Forester et al., 1977, 1979 a et b) et les alliages Y-Fe plus riches en fer (Biesterbos et al., 1977 ; Heiman et Kazama, 1979) présentent des

propriétés magnétiques semblables à celles rencontrées dans les verres de spins.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur six alliages amorphes Y-Fe de concentration en fer comprise entre 32 et 88 %. L'étude a porté essentiellement sur l'apparition du magnétisme du fer, sur la nature de l'ordre magnétique présent dans ces matériaux amorphes et sur les phénomènes de traînage associés.

IV-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les échantillons sont formés de petites plaquettes superposées de telle sorte que le champ appliqué leur soit parallèle. Leur masse est comprise entre 100 et 400 mg. Pour les champs inférieurs à 60 kOe, les mesures magnétiques ont été effectuées dans le champ d'une bobine supraconductrice au laboratoire L. Néel ; pour les champs supérieurs, jusqu'à 182 kOe, elles ont été effectuées dans une bobine de type Bitter, au SNCI. Les mesures d'effet Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire d'Intéactions Hyperfines au CENG, en collaboration avec J. Chappert. Pour ces mesures, les échantillons utilisés ont été extraits systématiquement des mêmes films que ceux utilisés pour les mesures d'aimantation.

IV-2-1 - Mesures de susceptibilité et d'aimantation

a - Mesures de susceptibilité en continu sous faibles champs

Après refroidissement en champ nul, l'aimantation des échantillons a été mesurée en températures croissantes puis décroissantes sous un champ fixe : χ_c et χ_d sont les susceptibilités déduites respectivement de ces mesures. Les figures IV-1 et IV-2 présentent les variations thermiques de χ_c et de χ_d mesurées dans un champ faible. Les aimantations des trois alliages $Y_{0,68} Fe_{0,32}$, $Y_{0,52} Fe_{0,48}$ et $Y_{0,43} Fe_{0,57}$ ont été mesurées sous un champ de 50 Oe, tandis que pour $Y_{0,32} Fe_{0,68}$ et $Y_{0,12} Fe_{0,88}$ la valeur du champ est de 20 et 10 Oe. La susceptibilité de l'alliage le plus riche en yttrium, $Y_{0,68} Fe_{0,32}$, décroît de façon monotone et réversible lorsque la température augmente de 1,5 à 300 K. Dans tous les autres alliages, plus riches en fer, χ_c présente un maximum à

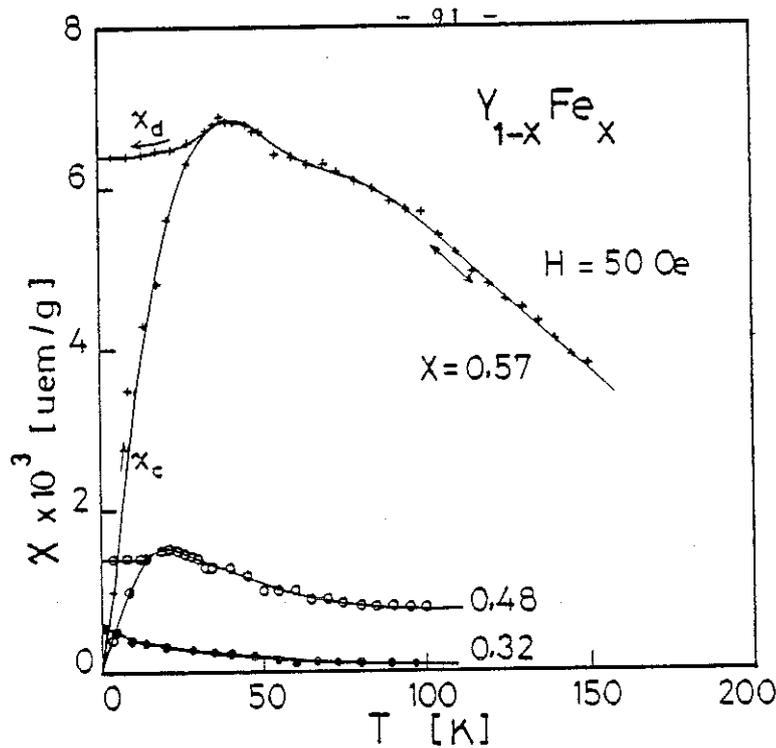


Figure IV-1 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les trois alliages amorphes $Y_{0,68}Fe_{0,32}$, $Y_{0,42}Fe_{0,48}$ et $Y_{0,43}Fe_{0,57}$. Les mesures ont été effectuées dans un champ de 50 Oe en températures croissantes (χ_c) et décroissantes (χ_d).

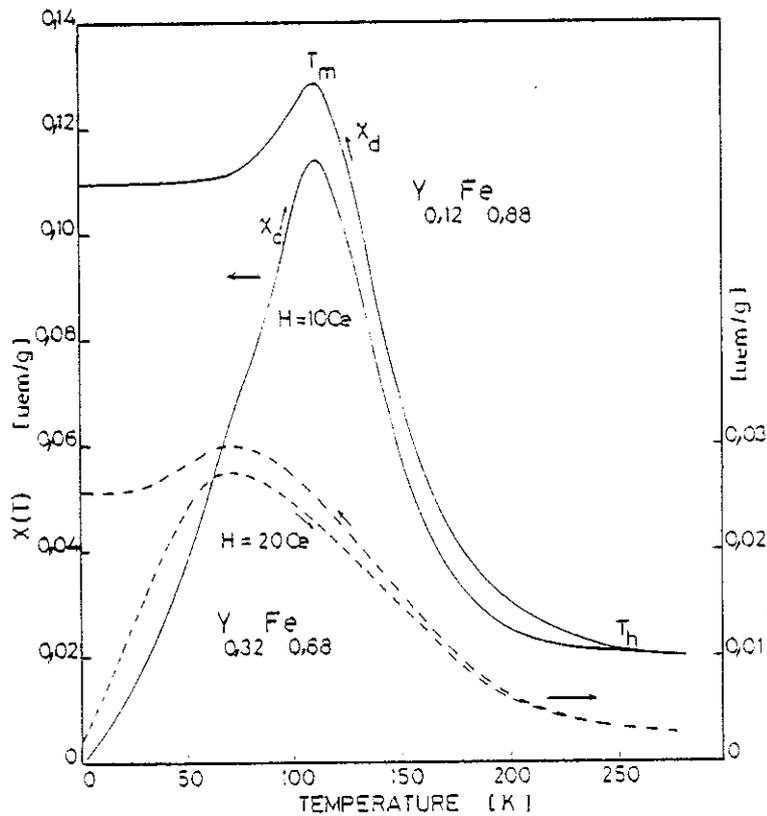


Figure IV-2 : Variations thermiques de la susceptibilité magnétique des alliages $Y_{0,32}Fe_{0,68}$ et $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ mesurée dans un champ de 10 ou 20 Oe.

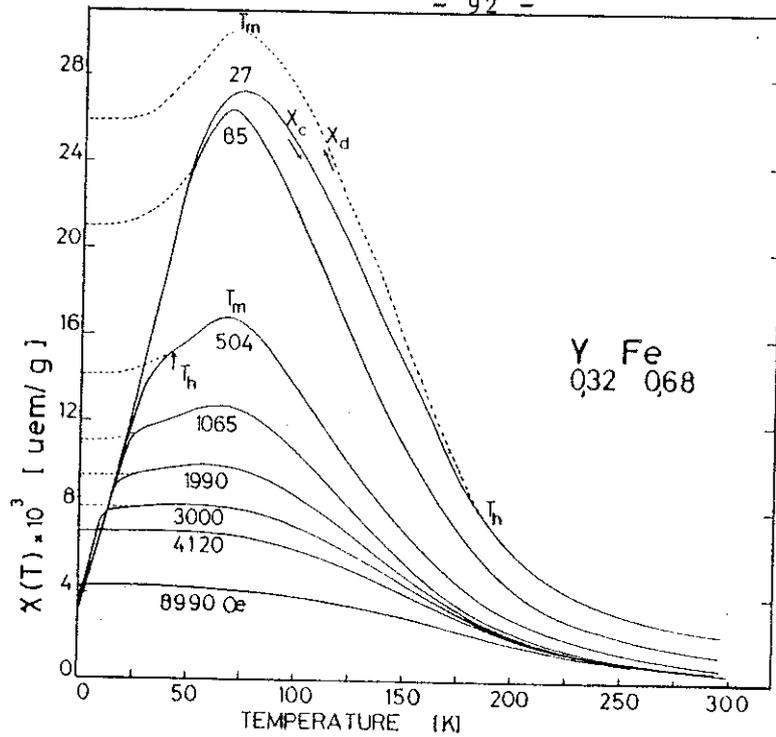


Figure IV-3 : Variations thermiques de la susceptibilité de l'alliage $Y_{0,32}Fe_{0,68}$ mesurée dans différents champs en températures croissantes (traits pleins) ou décroissantes (traits discontinus).

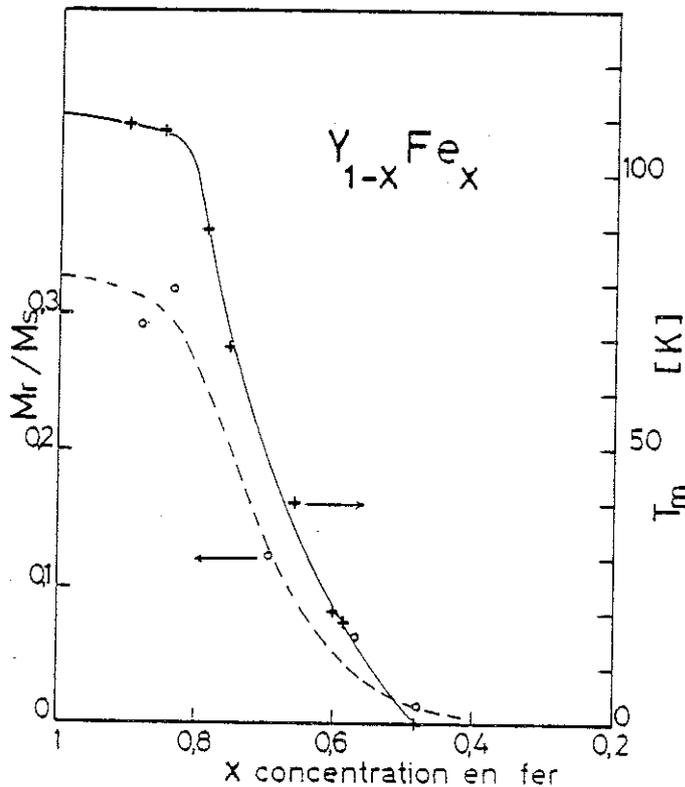


Figure IV-4 : Variation avec la concentration de l'aimantation rémanente réduite Mr/M_s et de la température T_m du maximum de susceptibilité pour les différents alliages amorphes $Y_{1-x}Fe_x$. M_s est l'aimantation à saturation obtenue par extrapolation.

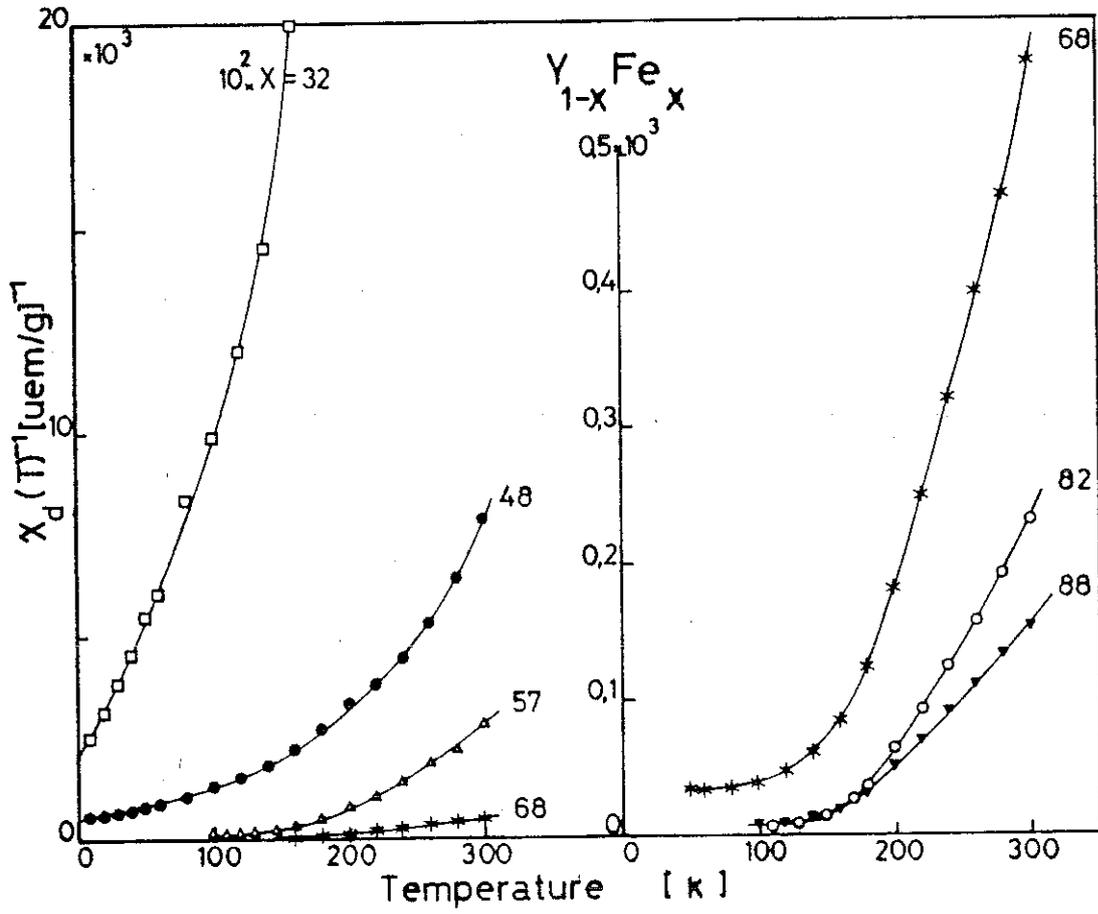


Figure IV-5 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité χ_d mesurée dans 50 Oe pour les différents alliages $Y_{1-x}Fe_x$.

une température T_m (voir tableau IV-1), et des phénomènes non réversibles sont observés en-dessous d'une température T_h . La valeur de T_m diminue avec la concentration en fer (figure IV-4) ; elle est de 109 K pour l'alliage le plus riche en fer et de 18 K pour $Y_{0,52}Fe_{0,48}$. De la température ambiante jusqu'à T_h , la susceptibilité est réversible mais à plus basse température, χ_d est supérieure à χ_c (figures IV-1 et IV-2). A une température voisine de T_m , χ_d présente aussi un maximum ; à très basse température, χ_d est pratiquement constante. Pour les mesures effectuées sous un champ de 10 ou 20 Oe la température T_h à laquelle l'hystérésis apparaît est bien supérieure à T_m : dans $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ un champ de 10 Oe a été utilisé et les valeurs de T_m et de T_h sont respectivement 109 K et 250 K. Un champ appliqué plus élevé réduit la valeur de T_h , comme l'illustre la figure IV-3 pour l'alliage $Y_{0,32}Fe_{0,68}$.

Nous avons noté la remarquable stabilité de la susceptibilité χ_d mesurée en températures décroissantes ; par contre la valeur de χ_c dépend beaucoup du temps de mesure. De tels comportements révèlent des propriétés de verres de spins. De tels systèmes présentent un traînage important car l'aimantation obtenue dans un champ donné ne correspond pas à un état d'énergie minimum. Cependant Préjean et Souletie (1980) ont établi que pour chaque champ, à chaque température, on peut atteindre pratiquement l'état d'équilibre en refroidissant l'échantillon sous champ depuis une température bien supérieure à T_h . Alors, aucun effet de traînage n'est observé. Les mesures de la susceptibilité χ_d ont effectivement été réalisées dans ces conditions d'équilibre. La figure IV-5 montre la variation thermique entre T_m et la température ambiante de l'inverse de la susceptibilité χ_d mesurée sous 50 Oe pour les différents alliages. La variation n'est linéaire dans aucun domaine de températures et à haute température, la susceptibilité χ_d décroît plus rapidement que ne le prévoit une loi de Curie-Weiss. Ces propriétés indiquent l'existence d'un ordre magnétique à courte distance qui évolue avec la température.

b - Mesures d'aimantation

Les aimantations des échantillons ont été mesurées entre 4,2 K et 300 K pour des champs allant jusqu'à 182 kOe. Ces mesures dites "d'équilibre" ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe précédent et aucun traînage n'est effectivement observé. Les courbes d'équilibre mesurées à 4,2 K pour les différents alliages sont présentées sur la figure IV-6. La pente initiale

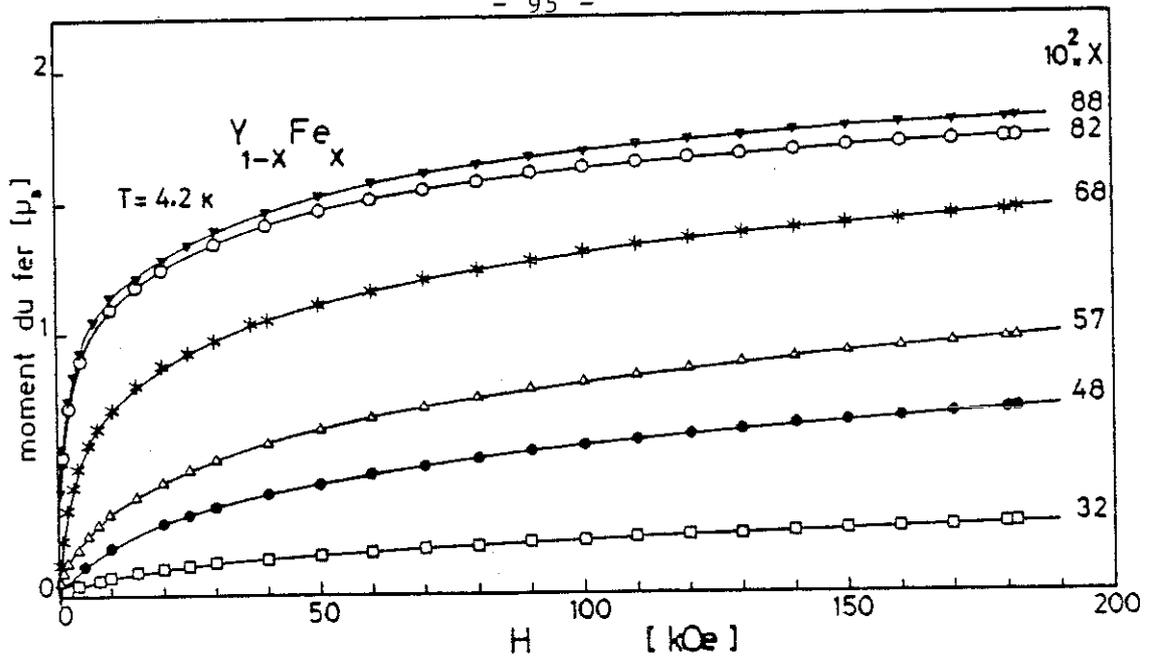


Figure IV-6 : Variation avec le champ appliqué des courbes d'aimantation "d'équilibre" mesurées à 4,2 K, pour les différents alliages $Y_{1-x}Fe_x$.

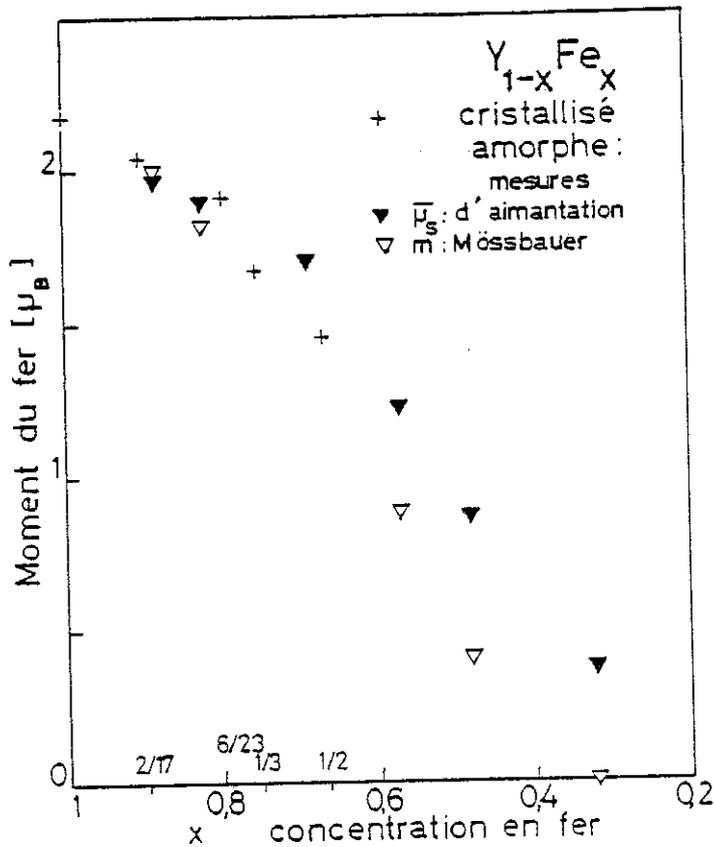


Figure IV-7 : Variation avec la concentration du moment du fer dans les alliages $Y_{1-x}Fe_x$ cristallisés (Givord et al, 1971) et amorphes. Les valeurs de $\bar{\mu}_s$ et de m sont déduites respectivement de mesures d'aimantation et d'effet Mössbauer.

des courbes d'aimantation est toujours inférieure à celle que l'on pourrait déduire d'une pente de champ démagnétisant, même dans les alliages les plus riches en fer où elle est la plus grande. En champs intenses, l'aimantation n'est pas saturée et une forte susceptibilité subsiste. En utilisant une loi d'extrapolation en $1/H$, on obtient les valeurs de l'aimantation à saturation M_s à 4,2 K, environ 10 % supérieures à celles de l'aimantation mesurée sous 182 kOe, valeur maximale du champ appliqué. Les valeurs, déduites de M_s , du moment à saturation $\overline{\mu}_s$ par atome de fer sont reportées dans le tableau IV-1 et sur la figure IV-7. Le moment du fer diminue de $1,96 \mu_B$ dans $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ à $0,36 \mu_B$ dans $Y_{0,68}Fe_{0,32}$ quand le taux d'yttrium augmente.

A titre d'exemples les courbes d'aimantation entre 4,2 K et 300 K concernant les alliages $Y_{0,52}Fe_{0,48}$ et $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ sont présentées sur les figures IV-8 et IV-9. Aucune anomalie n'est observée à la température T_m ou T_h . La susceptibilité initiale est toujours fonction de la température, même à 4,2 K. En dessous de T_m , la susceptibilité initiale augmente avec la température comme le montre l'encart de la figure IV-9.

Pour l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ nous avons représenté, sur la figure IV-10, la variation thermique de l'aimantation "d'équilibre" mesurée dans un champ constant compris entre 15 et 150 kOe. La diminution relative de l'aimantation entre 4,2 K et T_m (108 K) est faible et identique quelle que soit la valeur du champ. Aucune anomalie n'est observée à T_m .

Les tracés de Arrott M^2 en fonction de H/M , associés aux courbes d'aimantation des alliages $Y_{0,52}Fe_{0,48}$ et $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ sont présentés sur les figures IV-8-b et IV-9-b. Dans les alliages riches en yttrium, comme le montre la figure IV-8-b pour $Y_{0,52}Fe_{0,48}$, les tracés de Arrot sont linéaires en champs forts ($H > 25$ kOe) ; mais aucune température de Curie ne peut en être déduite. Un comportement analogue est observé dans les alliages $Y_{0,68}Fe_{0,32}$ et $Y_{0,43}Fe_{0,57}$.

Par contre, dans les alliages riches en fer, les tracés de Arrot ne sont pas linéaires, comme l'illustre la figure IV-9-b pour $Y_{0,12}Fe_{0,88}$. L'extrapolation de la pente en champs intenses conduirait à une température d'ordre d'environ 250 K, nettement supérieure à T_m .

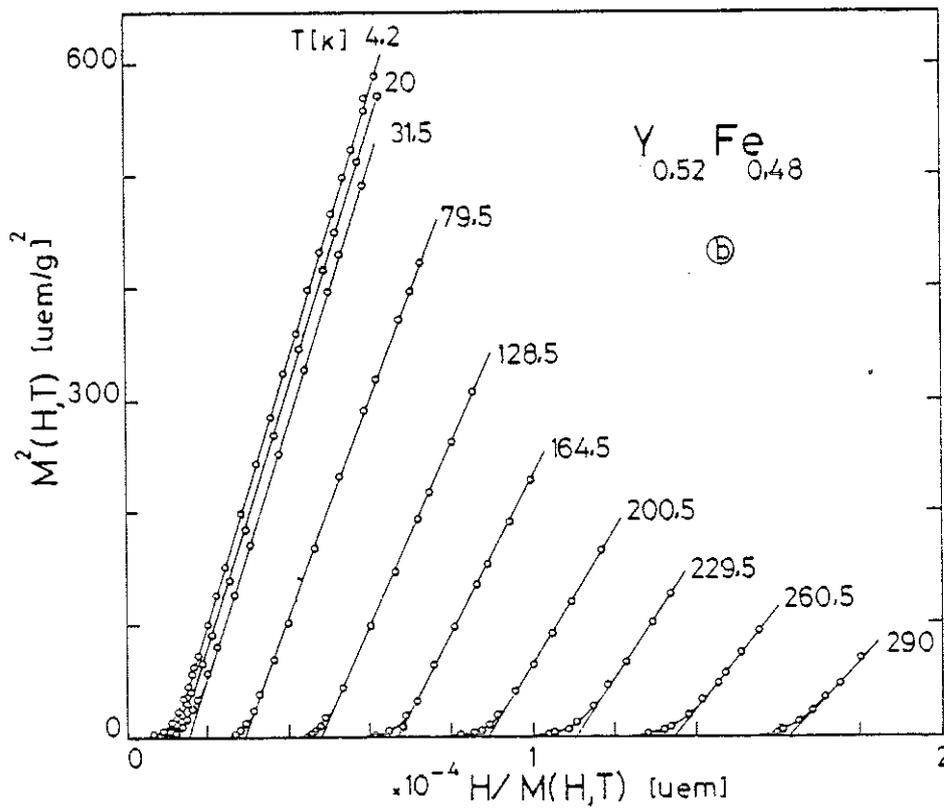
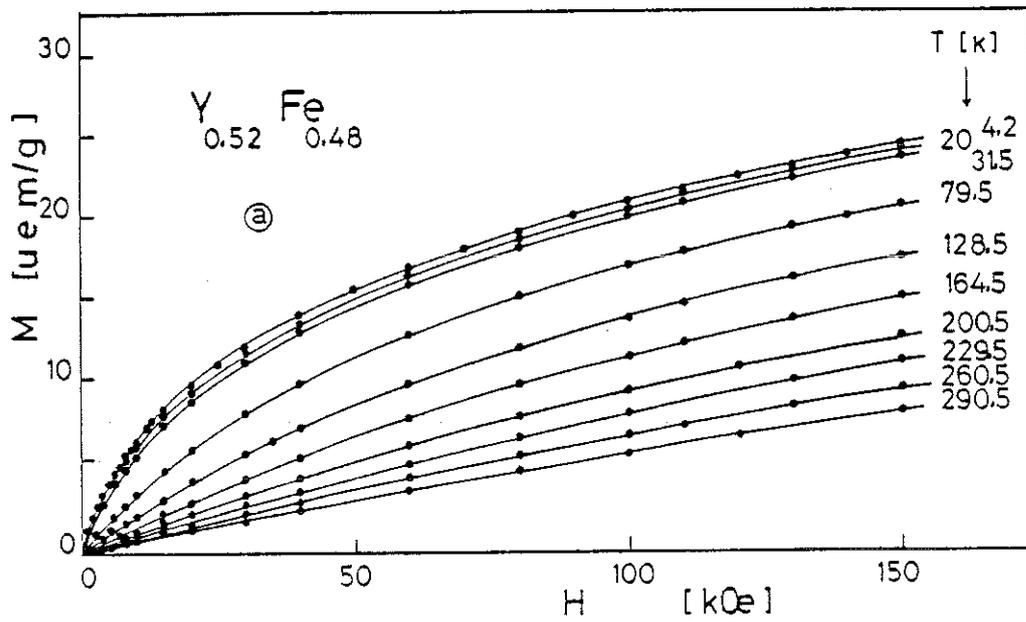


Figure IV-8 : a) Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $Y_{0,52}Fe_{0,48}$; b) Tracés de Arrott de cet alliage.

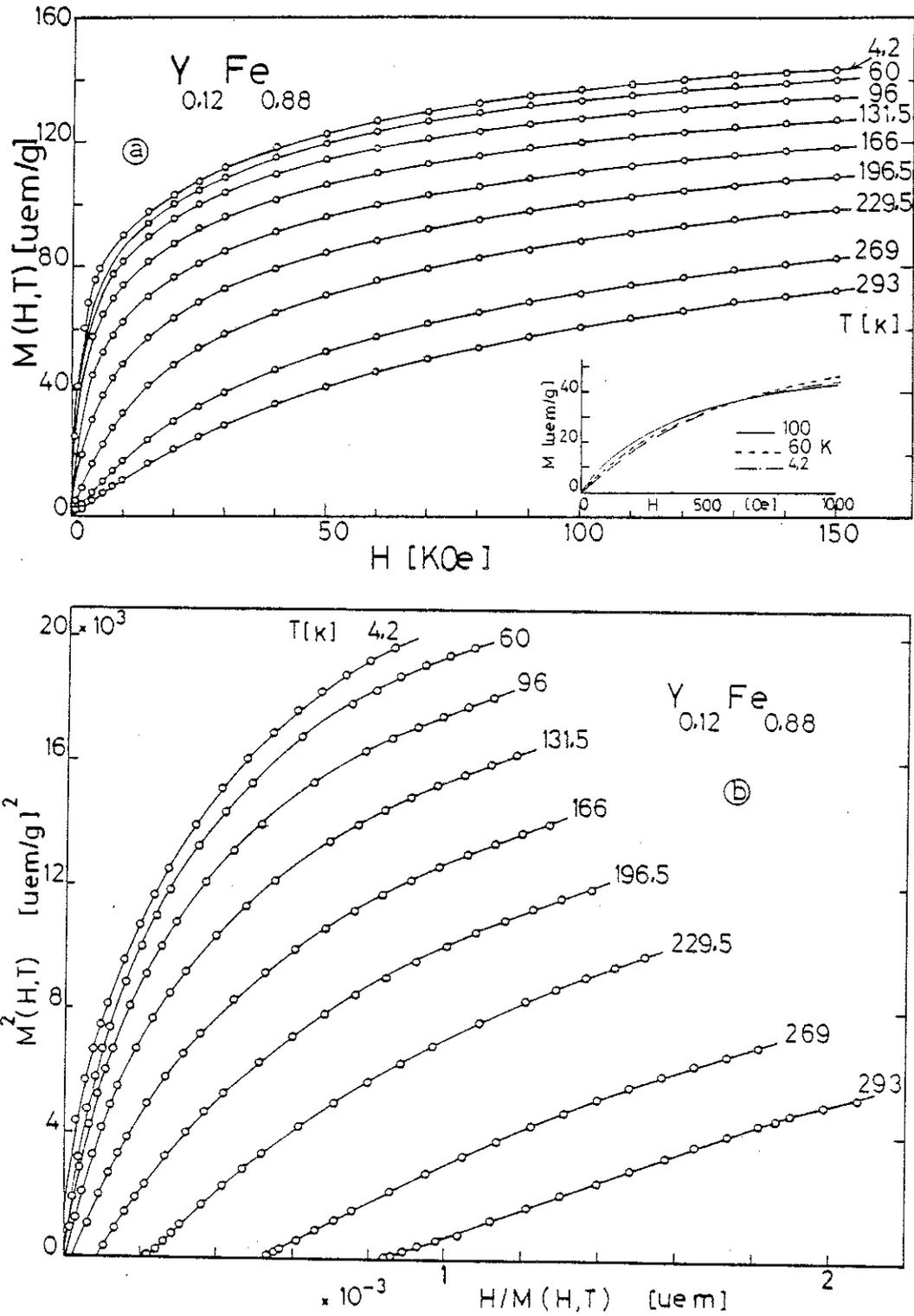


Figure IV-9 : a) Variations isothermes de l'aimantation de l'alliage amorphe $Y_{0,12}Fe_{0,88}$; b) Tracés de Arrott de cet alliage.

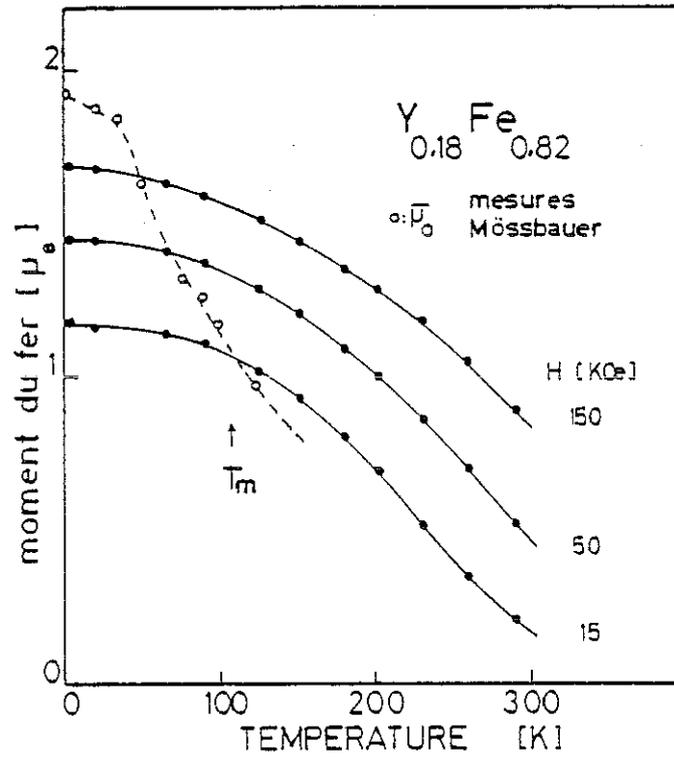


Figure IV-10 : Variation avec la température de l'aimantation de l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ mesurée dans trois champs différents. Les cercles ouverts sont déduits des mesures d'effet Mössbauer.

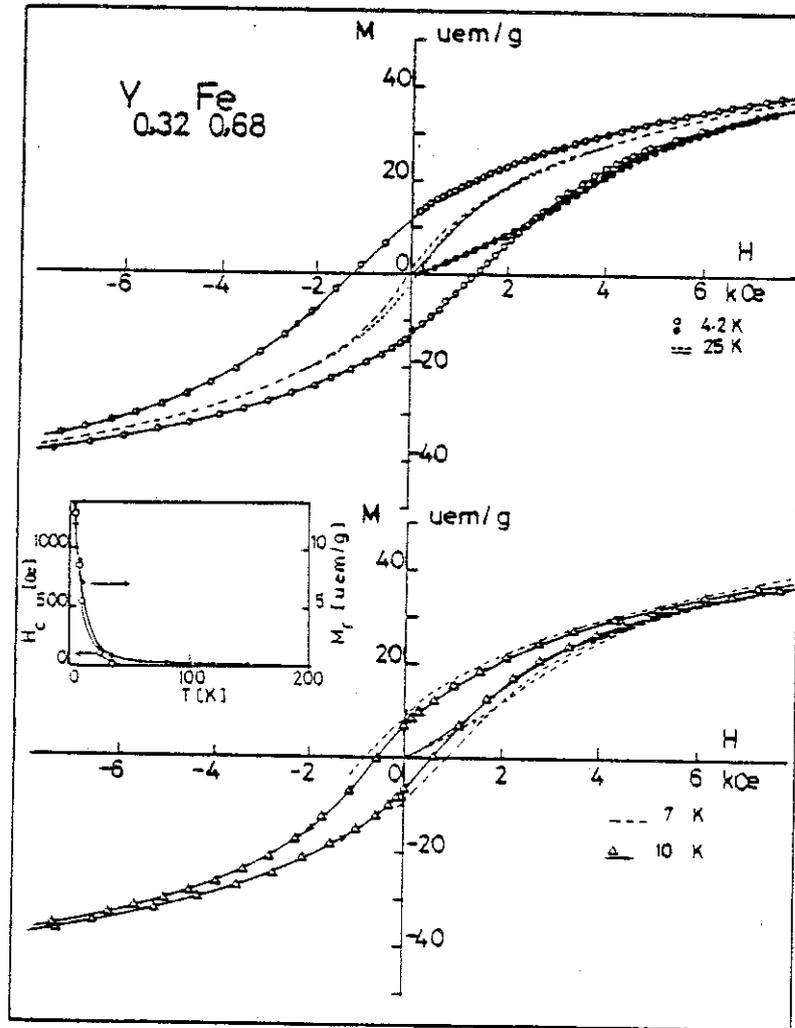


Figure IV-11 : Cycles d'hystérésis et courbes de première aimantation de l'alliage $Y_{0,32}Fe_{0,68}$, à différentes températures. L'encart montre la dépendance de l'aimantation rémanente M_r et du champ coercitif H_c avec la température.

c - Etude des effets d'hystérésis et de traînage

Tous les alliages excepté $Y_{0,68}Fe_{0,32}$ présentent à 4,2 K une courbe de première aimantation et un cycle d'hystérésis qui traduisent l'existence d'une coercivité. De telles mesures n'étant pas effectuées dans les conditions d'équilibre, les valeurs expérimentales dépendent du temps de mesure. Lors de nos mesures, le pas de variation du champ était de 100 Oe et l'aimantation était mesurée au bout de 10 secondes.

La courbe de première aimantation de l'alliage $Y_{0,32}Fe_{0,68}$, obtenue à différentes températures est présentée sur la figure IV-11. L'aimantation varie d'abord linéairement avec le champ ; à partir d'un champ d'environ 2 kOe, à 4,2 K, elle croît plus vite et tend vers la saturation en champs forts. Un cycle d'hystérésis est observé ; un champ de 20 kOe est nécessaire pour le fermer. L'aimantation rémanente M_r à 4,2 K est de $0,2 \mu_B$ par atome de fer et le champ coercitif H_c est de 1300 Oe. Lorsque la température augmente, le champ coercitif et l'aimantation rémanente diminuent simultanément, d'abord rapidement, puis plus lentement pour s'annuler vers 200 K (encart figure IV-11). La courbe de première aimantation est à l'extérieur du cycle pour une certaine gamme de champs. Dans les alliages riches en fer, des propriétés similaires sont observées, mais les valeurs de l'aimantation rémanente M_r sont très grandes (figure IV-4), atteignant à 4,2 K $0,61 \mu_B$ et $0,57 \mu_B$ dans $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ et $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ respectivement.

Nous avons étudié les effets thermomagnétiques associés à l'échantillon $Y_{0,32}Fe_{0,68}$. La figure IV-12-a montre la variation en fonction du champ de l'aimantation thermorémanente (ATR) et de l'aimantation rémanente isotherme (ARI) à 4,2 K. L'ATR est mesurée en champ nul après refroidissement de l'échantillon sous un champ H depuis une température supérieure à T_m . L'ARI est mesurée en champ nul, après refroidissement sans champ puis application d'un champ H à basses températures ($< T_m$). La valeur de l'ARI mesurée à 4,2 K augmente lentement tant que le champ appliqué est inférieur à 1500 Oe (figure IV-12-a). Lorsque le champ auquel a été soumis l'échantillon est suffisamment élevé (20 kOe à 4,2 K), l'ARI se sature à la valeur de $0,22 \mu_B$ par atome de fer, qui représente 13 % du moment à saturation obtenu en champs très intenses. L'ATR est supérieure à l'ARI et présente un maximum pour un champ de 5 kOe ; lorsque le champ H est plus grand, l'ATR atteint la valeur de l'ARI saturée.

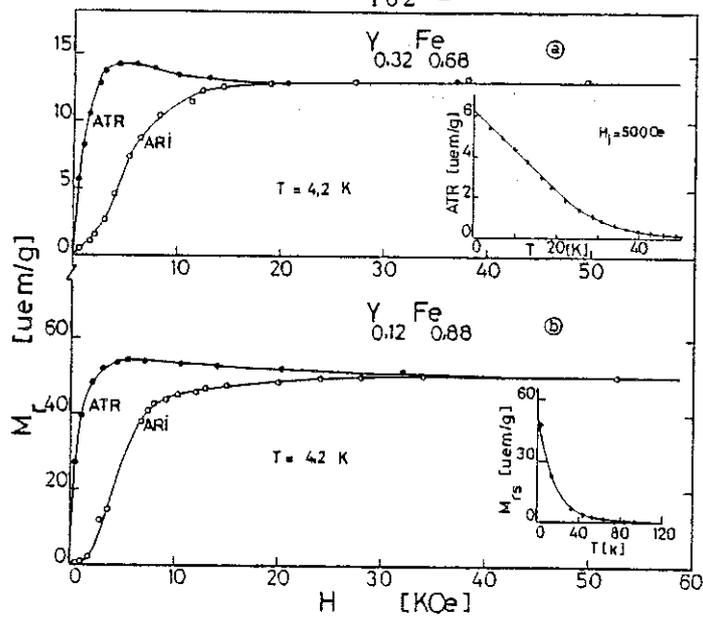


Figure IV-12 : Dépendance en champ des aimantations rémanentes isothermes (ARI) et thermorémanentes (ATR) mesurées à 4,2 K des alliages $\text{Y}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}$ (a) et $\text{Y}_{0,12}\text{Fe}_{0,88}$. L'encart (a) montre la décroissance thermique de l'ATR de l'alliage $\text{Y}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}$ pour un champ initial de 500 Oe et l'encart (b) la variation thermique de l'aimantation rémanente saturée de l'alliage $\text{Y}_{0,12}\text{Fe}_{0,88}$.

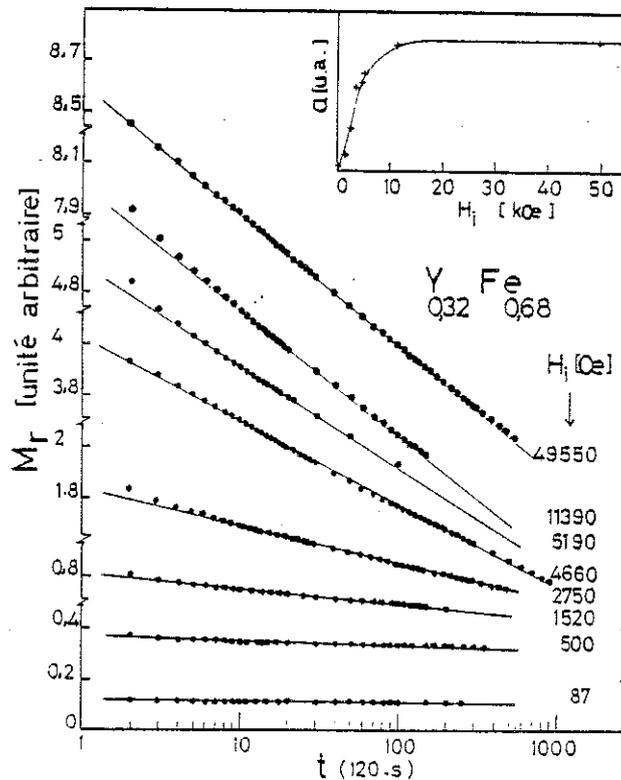


Figure IV-13 : Décroissance temporelle de l'ARI de l'alliage $\text{Y}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}$ mesurée à 4,2 K, pour différents champs initiaux appliqués H_i . L'intervalle de temps entre deux points est de 120 s. L'échelle est semi-logarithmique. L'encart montre la variation du coefficient a de l'expression $M_r(t) = M_r(0) - a \ln t$ en fonction de H_i .

L'évolution temporelle à 4,2 K de l'aimantation rémanente pour différentes valeurs du champ magnétique initialement appliqué est présentée en échelle semi-logarithmique sur la figure IV-13. La décroissance est sensiblement logarithmique selon une loi :

$$M_r = - a \ln t + b \quad (IV-1)$$

où la pente a dépend du champ initial : la relaxation est d'autant plus rapide que le champ initial appliqué est grand. Le coefficient a augmente rapidement avec H tant que celui-ci est inférieur à 4 kOe ; lorsque les champs initiaux sont supérieurs à 12 kOe, il devient constant (encart figure IV-13).

Les variations de l'ATR et de l'ARI à 4,2 K dans l'alliage $Y_{0,12}Fe_{0,88}$, sont semblables à celles observées dans l'alliage $Y_{0,32}Fe_{0,68}$ (figure IV-12b). L'ATR présente un maximum dans un champ de 2,7 kOe moins marqué que celui de $Y_{0,32}Fe_{0,68}$. L'aimantation rémanente saturée M_{rs} est atteinte dans un champ de 30 kOe. Sa valeur, $0,61 \mu_B$, représente 31 % du moment à saturation. Cette aimantation M_{rs} décroît rapidement avec la température jusqu'à 25 K, puis lentement ; elle s'annule vers 200 K (encart figure IV-12-b).

Les principales grandeurs obtenues par les mesures d'aimantation et de susceptibilité sont rassemblées dans le tableau IV-1 :

x	0,32	0,48	0,57	0,68	0,82	0,88
T_m (K)		18	40	70	108	109
T_h (K)				210	230	250
$\overline{\mu_s}$ (μ_B)	0,36	0,86	1,22	1,69	1,89	1,96

IV-2-2 - Mesures d'effet Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer apporte des informations complémentaires aux mesures d'aimantation. Alors que celles-ci ne donnent qu'une valeur moyenne et globale de l'ensemble des moments de l'échantillon, les mesures d'effet Mössbauer apportent des informations locales, à l'échelle atomique (Chappert, 1979) et donnent accès en particulier au champ hyperfin vu par chaque noyau de fer. Le champ hyperfin est directement relié au moment magnétique. Dans le système cristallisé Y-Fe, étudié à la fois par mesures magnétiques (Givord et al., 1971) et par mesures Mössbauer (Gubbens et al., 1974), le rapport entre le champ hyperfin et le moment magnétique a été évalué à $145 \pm 4 \text{ kOe}/\mu_B$. Ce rapport de conversion a été supposé valable également à l'état amorphe, pour tous les alliages Y-Fe.

a - Variation avec la température

Dans tous les alliages Y-Fe, les spectres Mössbauer à 300 K sont seulement formés d'un doublet central non magnétique. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure IV-14, les spectres obtenus pour les trois alliages $Y_{0,68} Fe_{0,32}$, $Y_{0,29} Fe_{0,71}$ et $Y_{0,12} Fe_{0,88}$. L'analyse des spectres avec des courbes de Lorentz permet la détermination du déplacement isomérique δ par rapport à celui observé dans le fer métallique. Il augmente légèrement avec la concentration en fer, comme le montre la figure IV-15.

Lorsque la température diminue, un spectre magnétique hyperfin apparaît progressivement, excepté dans l'alliage le plus riche en yttrium $Y_{0,68} Fe_{0,32}$. La largeur des raies observées est importante mais les spectres obtenus à 4,2 et à 1,6 K sont identiques. La largeur des raies est donc due à une distribution en grandeur de champs magnétiques hyperfins et non à une distribution des interactions d'échange. Les spectres ont été analysés avec un programme de déconvolution selon la méthode proposée par Arrese-Boggiano (1977) et Chappert et al., (1978). Les distributions de champs hyperfins $P(H_{hf})$ déduites sont représentées sur la figure IV-16. L'aire hachurée représente la fraction f des atomes de fer non magnétiques. Ce pourcentage augmente avec la concentration en yttrium et atteint la valeur maximale lorsque $x = 0,4$; pour cette concentration en fer, le magnétisme du fer doit disparaître.

La figure IV-17 montre à titre d'exemple les spectres Mössbauer

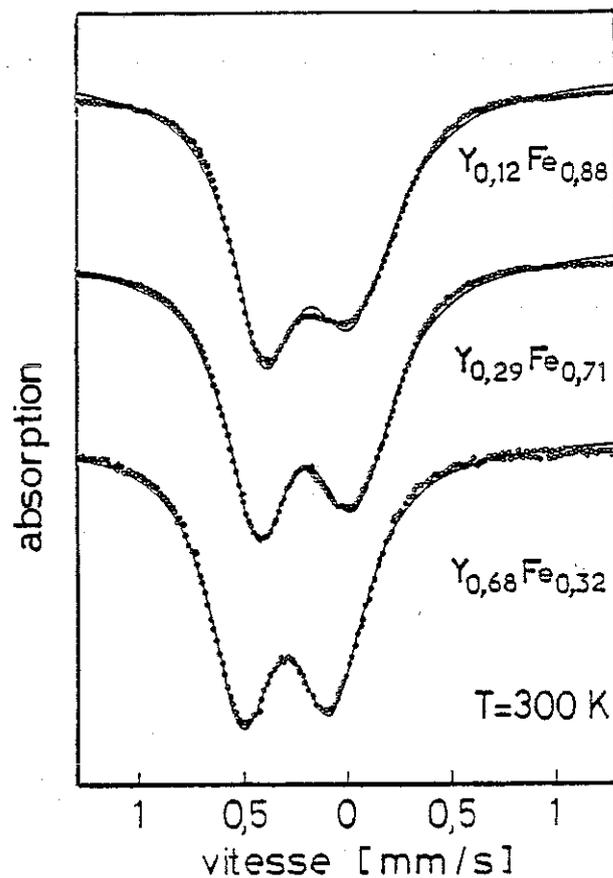


Figure IV-14 : Spectres Mössbauer à 300 K dans les alliages amorphes $Y_{0,12}Fe_{0,88}$, $Y_{0,29}Fe_{0,71}$ et $Y_{0,68}Fe_{0,32}$. Les lignes continues sont calculées.

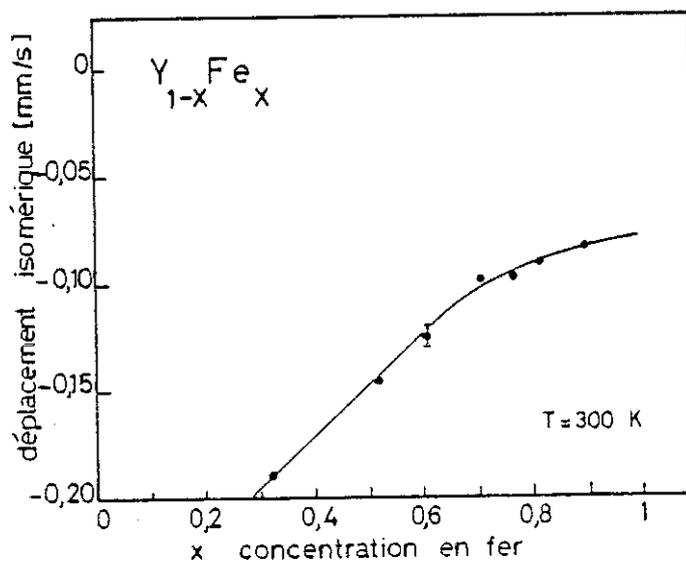


Figure IV-15 : Déplacements isomériques observés à 300 K dans les alliages amorphes, par rapport à celui du fer métallique.

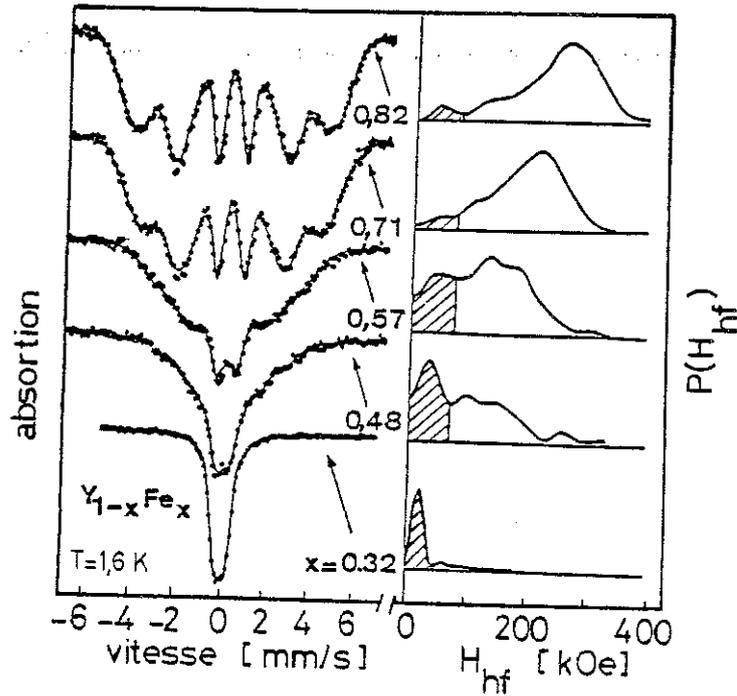


Figure IV-16 : Spectres Mössbauer des alliages amorphes $Y_{1-x}Fe_x$ à 1,6 K (côté gauche). Les lignes continues à travers les points expérimentaux sont le résultat d'un ajustage au calculateur avec les distributions de champs hyperfins montrées à droite. L'aire hachurée représente la fraction f des atomes de fer non magnétiques.

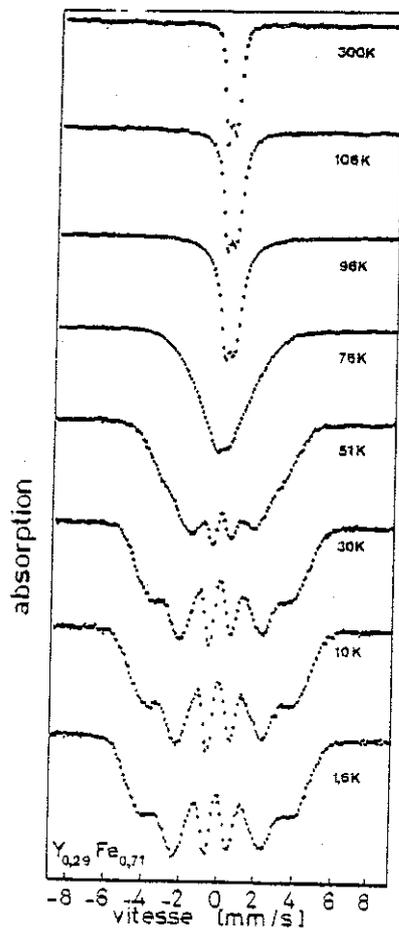


Figure IV-17 : Spectres Mössbauer de l'alliage $Y_{0,29}Fe_{0,71}$ à différentes températures.

de l'alliage $Y_{0,29} Fe_{0,71}$ enregistrés à différentes températures. Le spectre magnétique hyperfin est bien défini jusqu'à 52 K environ ; puis il diminue progressivement lorsque la température augmente et tend vers zéro ; cependant même à la température ambiante un spectre magnétique résiduel subsiste, (~ 10 kOe) comme le montre la figure IV-14. Chacun des spectres permet de déduire une valeur du champ hyperfin moyen. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure IV-18. Contrairement aux alliages cristallisés, il n'existe pas de température bien définie à laquelle le champ hyperfin disparaît. L'extrapolation, à $H_{hf} = 0$, de la variation thermique des points expérimentaux situés dans la zone de décroissance rapide de H_{hf} , permet une détermination de la température T_f d'apparition du champ hyperfin qui vaut 95 K dans $Y_{0,29} Fe_{0,71}$. Les valeurs de T_f déterminées pour les autres alliages sont reportées dans le tableau IV-2 ; elles sont toujours supérieures à celles de T_m , température du maximum de susceptibilité en champs faibles. Enfin dans l'encart de la figure IV-18 est portée en échelles logarithmiques la variation thermique de ΔH_{hf} dans $Y_{0,29} Fe_{0,71}$ ($\Delta H_{hf} = \langle H_{hf}(0) \rangle - \langle H_{hf}(T) \rangle$). Nous observons que ΔH_{hf} varie presque linéairement avec la température en T^α avec $\alpha = 1,1 \pm 0,1$.

b - Spectres Mössbauer sous champ

Le champ effectif \vec{H}_{eff} sur un noyau de fer est relié au champ appliqué \vec{H}_{appl} et au champ hyperfin \vec{H}_{hf} par la relation suivante :

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{appl} + \frac{\mu_{z'}}{\mu_0} \vec{H}_{hf} \quad (IV-2)$$

où $\mu_{z'}$ est le moment suivant l'axe de quantification z' , parallèle à \vec{H}_{hf} ; μ_0 est le moment par atome de fer. Des mesures de spectres Mössbauer ont été réalisées sous un champ magnétique de 50 kOe. Les valeurs de H_{eff} obtenues pour les différents alliages sont portées dans le tableau IV-2.

Nous avons vu que le spectre à 1,6 K de l'alliage $Y_{0,68} Fe_{0,32}$ comprend seulement un doublet central (figure IV-16) . Cet alliage n'est pas ordonné magnétiquement : les atomes de fer n'ont pas de moment intrinsèque, ou bien ils sont paramagnétiques. Les résultats des mesures effectuées sous champ magnétique dans cet alliage sont présentés sur la figure IV-19. Les raies 2 et 5 sont absentes des spectres, ainsi \vec{H}_{eff}

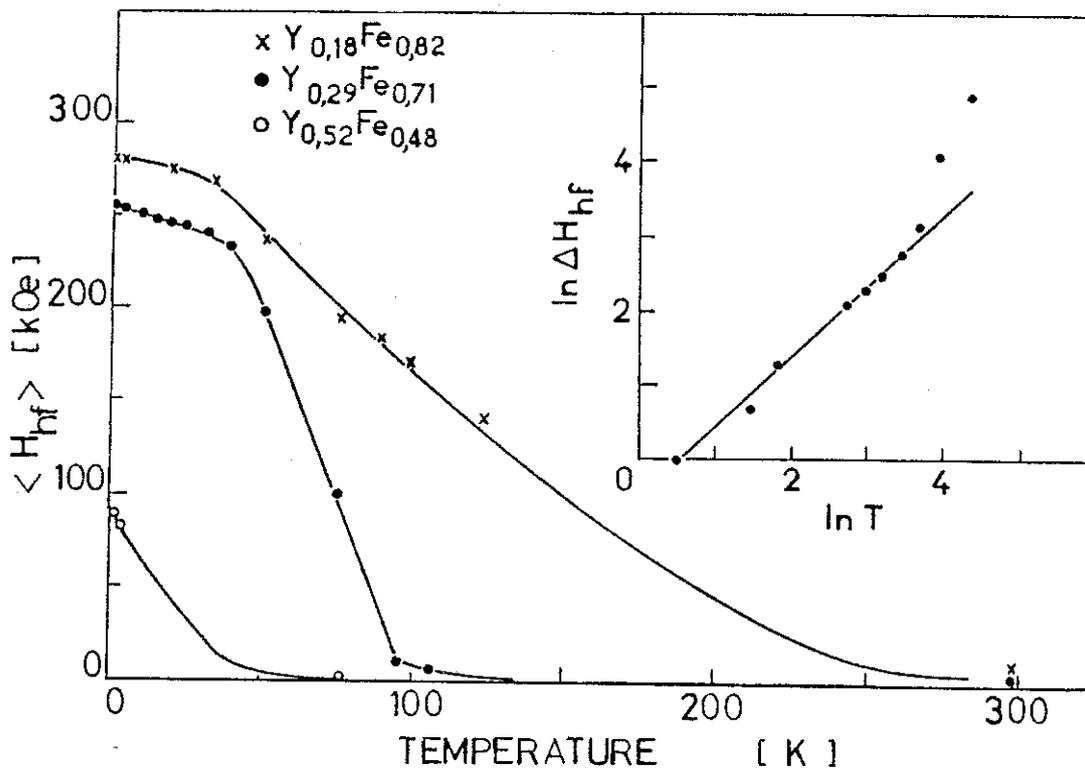


Figure IV-18 : Variation avec la température du champ hyperfin moyen pour les alliages $Y_{0,18}Fe_{0,82}$, $Y_{0,29}Fe_{0,71}$ et $Y_{0,52}Fe_{0,48}$; l'encart montre la variation thermique, en échelles logarithmiques, de $\Delta H_{hf} = H_{hf}(0) - H_{hf}(T)$.

x	f	$\langle H_{eff} \rangle$ (kOe)	T_f (K)	$\langle H_{eff} \rangle$ (kOe)	ψ (degrés)		μ_0 (μ_B)
		$H_{appl}=0 \langle H_{hf} \rangle$		$H_{appl}=50$ kOe	$\frac{1}{2} \langle \sin^2 \alpha \rangle$	$\frac{\langle \mu_{50} \rangle}{\mu_0}$	
0,32	82	~ 0		50 (5)			~ 0
0,48	35	88 (10)	35				0,61
0,57	20	160 (10)					1,10
0,69							
0,71	8	256 (2)	95	232 (2)	90		1,76
0,77		249 (2)					1,72
0,82	6	279 (2)	215	252(2)	49	60	1,92
0,88		301 (2)		269(2)	52	63	1,96

TABEAU IV-2

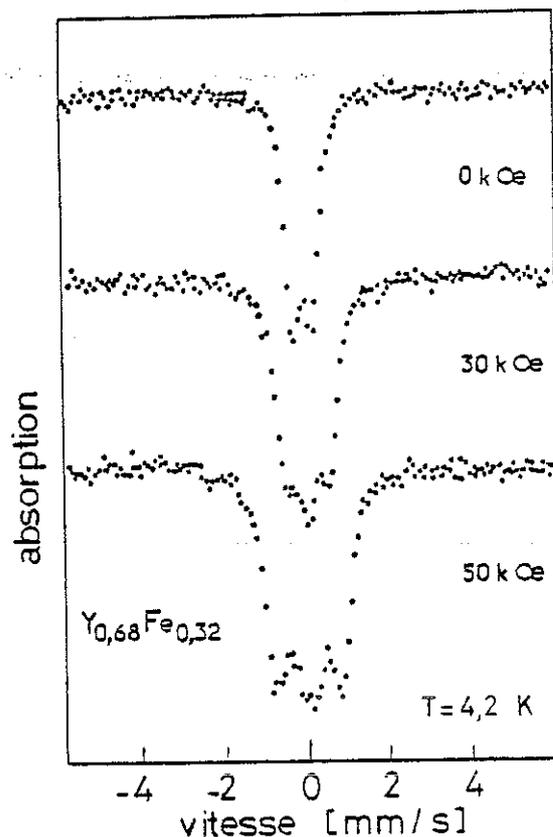


Figure IV-19 : Spectres Mössbauer de l'alliage $Y_{0,68}Fe_{0,32}$ à 4,2 K, sous différents champs.

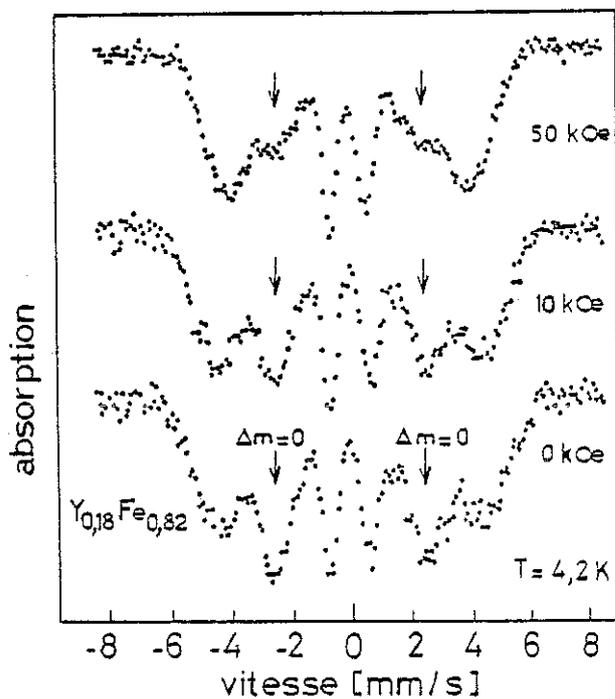


Figure IV-20 : Spectres Mössbauer de l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ à 4,2 K, sous différents champs.

est parallèle à \vec{H}_{appl} . D'autre part, la valeur du champ effectif est égale à la valeur du champ appliqué (voir tableau IV-2). Le champ hyperfin est donc nul, à la précision expérimentale près. En conséquence, ces mesures permettent d'affirmer que les atomes de fer ne portent aucun moment intrinsèque dans l'alliage $Y_{0,68}Fe_{0,32}$.

Dans les autres alliages plus riches en fer, même en champ appliqué intense, les raies 2 et 5 sont présentes dans les spectres mesurés à 4,2 K (figure IV-20 pour l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$). Une telle propriété indique que les moments magnétiques ne sont pas tous parallèles au champ appliqué mais distribués à l'intérieur d'un cône de demi-angle au sommet ψ . L'intensité des raies 2 et 5 est proportionnelle à $1/2 \sin^2 \alpha$ où α est l'angle entre la direction du rayonnement γ (parallèle au champ appliqué) et le champ effectif H_{eff} au noyau de fer. Les valeurs de $1/2 \sin^2 \alpha$ mesurées sous 50 kOe et les valeurs de ψ déduites sont rassemblées dans le tableau IV-2. Les valeurs non nulles de $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ indiquent que les structures magnétiques des alliages $Y_{0,29}Fe_{0,71}$, $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ et $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ ne sont pas colinéaires. Une autre détermination de ψ peut être obtenue à partir des mesures d'aimantation. En effet nous pouvons écrire :

$$\mu_{50} = \frac{1}{2} (1 + \cos \psi) \mu_0 \quad (\text{IV-3})$$

où μ_0 est le moment par atome de fer déduit du champ hyperfin (selon le rapport $145 \text{ kOe}/\mu_B$) et μ_{50} le moment résultant déduit des mesures d'aimantation sous 50 kOe. Sur la figure IV-21 sont représentés les spectres de l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ obtenus à 300 K pour différentes valeurs du champ appliqué. Le champ effectif H_{eff} ne varie pas linéairement avec le champ appliqué (figure IV-21, encart). Le champ hyperfin même à 300 K est donc très dépendant du champ appliqué. Une telle propriété implique la présence d'un ordre magnétique sur une distance d'environ 10 Å car à cette température, l'effet du champ appliqué sur des moments individuels serait négligeable.

Les principales grandeurs déduites des mesures d'effet Mössbauer sont rassemblées dans le tableau IV-2. (page 108).

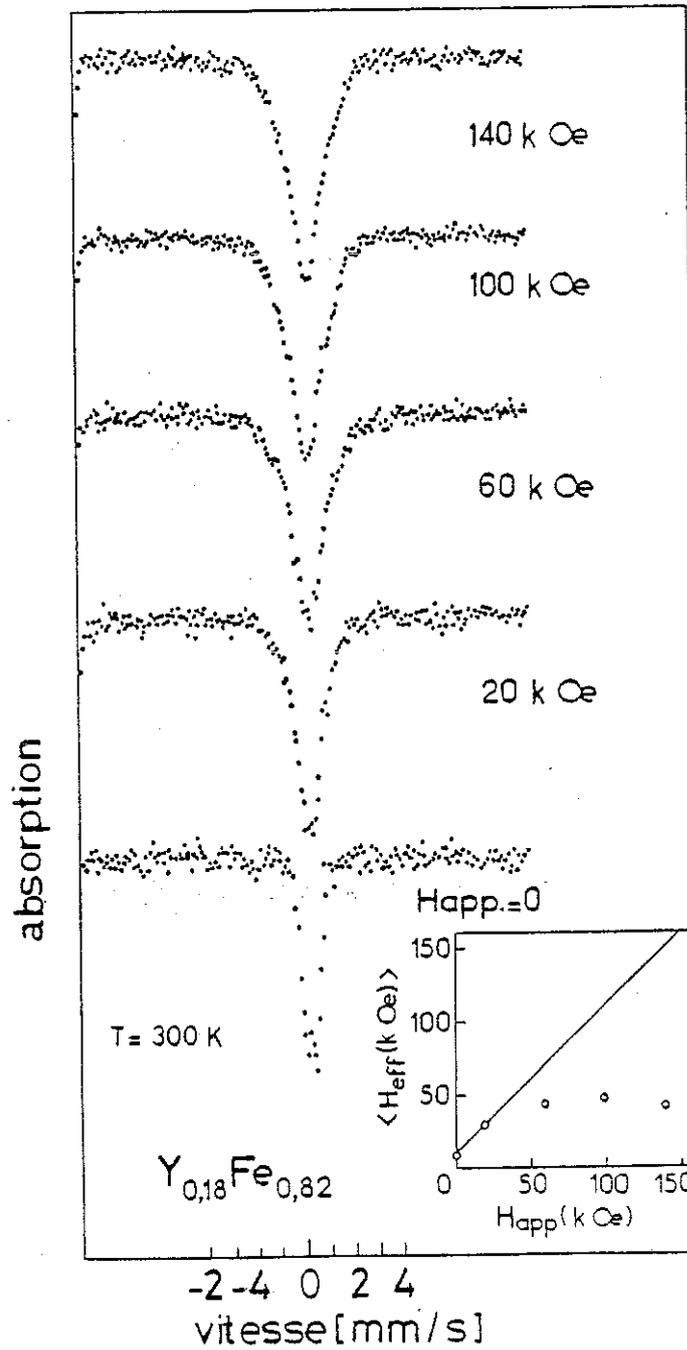


Figure IV-21 : Spectres Mössbauer de l'alliage $Y_{0,18}Fe_{0,82}$ à 300 K, sous différents champs. L'encart montre le champ effectif moyen en fonction du champ appliqué.

IV-2-3 - Chaleur spécifique

Une expérience de chaleur spécifique a été réalisée sur l'échantillon $Y_{0,52}Fe_{0,48}$. Comme la température T_m du maximum de susceptibilité est basse (18 K), la contribution magnétique à la chaleur spécifique peut être facilement séparée de la contribution de réseau. La chaleur spécifique C_s corrigée des contributions parasites (qui représentent à 5 K, 20 % et à 20 K, 75 % de la chaleur spécifique totale) est montrée sur la figure IV-22. Aucune anomalie n'est observée à T_m ni à T_f . Afin de séparer la contribution magnétique et la contribution électronique de la chaleur spécifique (encart figure IV-22), il faut retrancher la contribution de réseau. Son estimation est représentée par la ligne en tirets sur la figure IV-22 ; elle correspond à la contribution de Debye pour la formule YFe , avec $\theta_D = 200$ K ($\beta = 0,49$ m J mole⁻¹K⁻⁴). La valeur de θ_D est connue à ± 30 K (Coey et al., 1977) mais, à l'intérieur de ces limites, la variation avec la température de la contribution magnétique et électronique en-dessous de 10 K dépend très peu du choix de θ_D .

A très basse température, la chaleur spécifique varie à peu près linéairement avec la température (encart de la figure IV-22) selon la relation $C_s \approx T^\alpha$ avec $\alpha = 1,1 \pm 0,1$. Si l'on suppose que $\alpha = 1$, la valeur du coefficient du terme linéaire en T, 60 m J/mole K², est d'un ordre de grandeur plus grand qu'une contribution à la chaleur spécifique d'origine purement électronique. En conséquence le terme linéaire en T est essentiellement d'origine magnétique. La somme des entropies magnétique et électronique libérée à T_m est de l'ordre de $1,5 \pm 0,65$ J/mole, compte tenu des valeurs extrêmes pour θ_D . En comparaison, l'entropie magnétique de désordre du fer est au moins égale à 3,7 J/mole ($0,65 R \ln 2$) en supposant que 65 % des atomes de fer portent un moment. Ces résultats suggèrent fortement qu'une grande partie de l'entropie magnétique est libérée bien au-dessus de T_m .

IV-3 - ANALYSE ET DISCUSSION

L'ensemble des propriétés observées expérimentalement permet de considérer trois aspects dans le comportement des alliages amorphes Y-Fe : l'arrangement verre de spins, la présence simultanée d'interactions positives et négatives et le magnétisme 3d du fer.

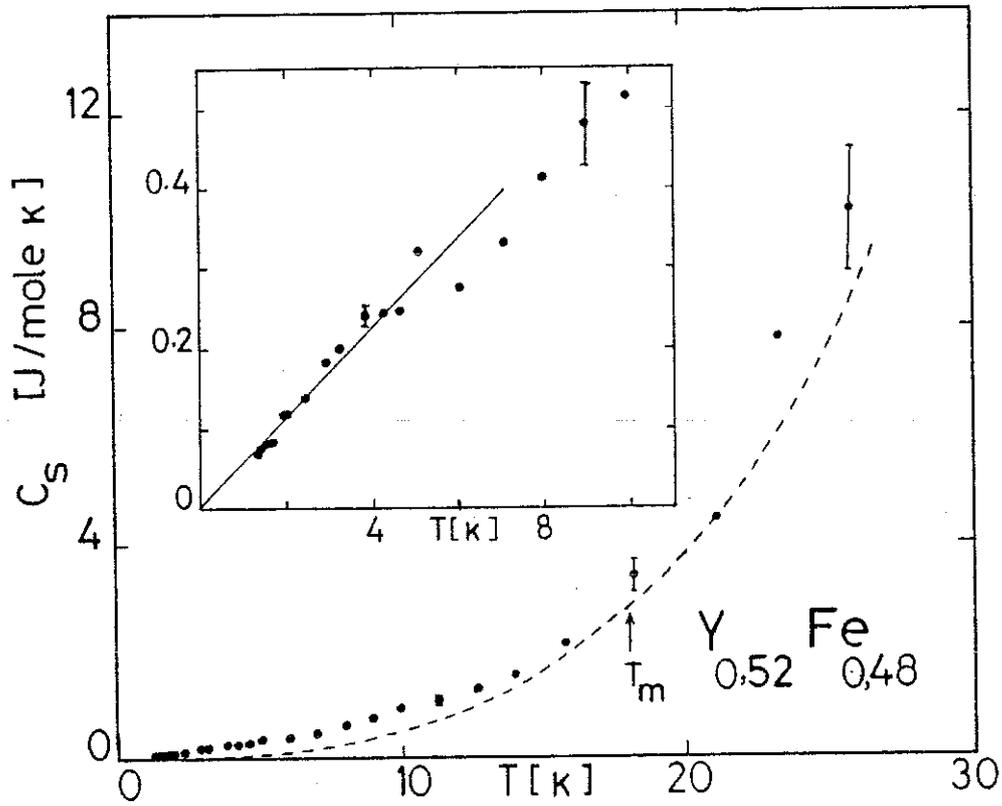


Figure IV-22 : Chaleur spécifique par mole d'alliage $Y_{0,52}Fe_{0,48}$. La ligne en traits discontinus représente la contribution de réseau. L'encart montre la contribution magnétique en dessous de 10 K.

IV-3-1 - Comportement verre de spins

a - Caractérisation de l'état verre de spins

La susceptibilité de l'alliage $Y_{0,68}Fe_{0,32}$ est réversible et augmente de façon monotone lorsque la température diminue : cet alliage reste paramagnétique jusqu'à la plus basse température de mesure, 1,44 K, comme le confirme l'absence de champ hyperfin dans les spectres Mössbauer. Les autres alliages s'ordonnent magnétiquement mais la variation des courbes d'aimantation "d'équilibre" avec le champ appliqué montre qu'ils ne sont pas ferromagnétiques : à toute température la pente initiale est inférieure à celle correspondant à la pente de champ démagnétisant. De plus les spectres Mössbauer sous champ magnétique sont caractéristiques d'un arrangement non colinéaire des moments.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le maximum de susceptibilité observé à T_m sous faibles champs et les phénomènes associés à l'hystérésis en-dessous de T_h sont réminiscents d'un comportement de type verre de spins (Cannella et Mydosh, 1972 ; Tholence et Tournier, 1974). Dans les alliages riches en yttrium, la valeur mesurée de T_h est voisine de celle de T_m , mais pour que la précision des mesures soit suffisante, le champ appliqué était de 50 Oe. Dans les alliages riches en fer où les mesures de susceptibilité ont été réalisées dans un champ de 10 ou 20 Oe, T_h est bien supérieure à T_m . Une telle différence entre T_h et T_m a déjà été observée dans d'autres systèmes verres de spins (Souletie et Tissier, 1980) ; Jesser, 1979). Une telle propriété caractérise un ordre ferromagnétique à courte distance dans ces systèmes qui sont inhomogènes par définition ; les mesures de chaleur spécifique dans $Y_{0,52}Fe_{0,48}$ confirment l'existence d'un tel ordre à courte distance dans les alliages Y-Fe.

Si nous considérons que les propriétés essentielles des verres de spins peuvent s'interpréter dans la théorie des grains fins de Néel (1949), deux phénomènes sont en compétition : quand la température diminue, d'une part la susceptibilité des amas paramagnétiques augmente, d'autre part le blocage des amas se produit graduellement. L'apparition de phénomènes d'hystérésis à T_h caractérise dans cette hypothèse le blocage des amas les plus gros mais dans l'ensemble de l'échantillon, les

propriétés magnétiques jusqu'à T_m sont dominées par l'augmentation de la susceptibilité des amas paramagnétiques. Les mesures par effet Mössbauer montrent qu'à la température T_f , bien supérieure à T_m , un faible champ hyperfin s'établit sur la grande majorité des atomes de fer ; ce champ hyperfin augmente progressivement lorsque la température diminue. Nous sommes toujours dans l'hypothèse d'un blocage progressif des amas. Comme aucune apparition brutale d'un champ hyperfin important n'est associée au blocage de ces amas, leurs tailles doivent évoluer avec la température.

Si l'on adopte le point de vue d'une transition de phase, celle-ci a lieu à T_h et une composante ordonnée apparaît alors à l'aimantation. Dans cette hypothèse, entre T_h et T_m , l'ordre ferromagnétique à courte distance conduit à un fort paramagnétisme superposé ; en dessous de T_m , les interactions magnétiques qui tendent à établir une structure dont l'aimantation spontanée globale est nulle, provoquent une diminution de la susceptibilité à basses températures que nous avons observée sur la figure IV-9-a. Les résultats d'effet Mössbauer montrent qu'un vestige de l'état d'ordre observé à basses températures persiste jusqu'à la température ambiante. Lorsque la température diminue, l'évolution progressive du champ hyperfin (et l'absence de singularité à T_h) est cependant inattendue dans le concept d'une transition de phase, mais elle peut résulter du caractère inhomogène des interactions magnétiques dans un tel système amorphe verre de spins. Une situation analogue a lieu par exemple dans les alliages ou composés entre un élément 3 d et un élément 4 f lorsque les interactions entre atomes 3 d sont dominantes. Elles déterminent une température d'ordre T_c élevée : les atomes de terre rare en dessous de T_c sont essentiellement paramagnétiques dans le champ moléculaire des atomes 3 d et leur aimantation spontanée augmente progressivement lorsque la température diminue.

b - Relaxation de l'aimantation

Les effets de traînage observés dans les mesures des aimantations rémanentes sont caractéristiques d'un état verre de spins. L'observation de la relaxation dans l'aimantation implique l'existence de barrières de potentiel à franchir qui retardent l'accès à un état de minimum d'énergie. Des propriétés très semblables de traînage ont été observées dans les grains fins et décrites par Néel (1949). Il existe une étroite relation entre la diminution de l'aimantation rémanente produite

par un recuit et la diminution produite par le temps. Soit ρ le rapport

$$\frac{\partial M_r}{\partial \ln t} / \frac{\partial M_r}{\partial T},$$

relié à un temps de relaxation caractéristique τ_0 par l'intermédiaire du coefficient Q par les relations :

$$Q = \ln 1/\tau_0 \tag{IV-4}$$

$$\frac{1}{\rho} \sim \frac{Q + \ln \tau}{T} \tag{IV-5}$$

τ est la durée de séjour à la température T lors de la mesure de $\frac{\partial M_r}{\partial T}$.

Dans $Y_{0,32} Fe_{0,68}$, nous avons étudié les variations avec le temps (figure IV-13) et lors d'un recuit (encart de la figure IV-12-a) de l'aimantation rémanente obtenue à 4,2 K après application d'un champ de 500 Oe. Les valeurs de ρ et de Q sont respectivement de 0,14 et 26. La valeur de Q habituellement observée dans les grains fins est 22 et dans les verres de spins proche de 25. La valeur de τ_0 déduite vaut $0,5 \cdot 10^{-11}$ s. Cette valeur de τ_0 est similaire de celle observée dans d'autres alliages verres de spins (Préjean et Souletie, 1980). Comme le soulignent ces auteurs, ceci semble indiquer que le nombre d'atomes concernés par le processus d'activation est très grand ; le temps de relaxation d'un atome isolé est plus rapide, de l'ordre de $10^{-14} - 10^{-15}$ s. En utilisant le modèle proposé par ces auteurs, nous déduisons que le nombre d'atomes corrélés à courte distance est de 2000 environ. Ce nombre est de l'ordre de grandeur de celui (1000) déduit de la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité χ_d juste au-dessus de T_m .

Le maximum observé dans les variations de l'ATR avec le champ appliqué (figure IV-12) caractéristique des arrangements verres de spins est d'origine purement dynamique, comme l'a montré Rajchenbach, (1980). Il résulte de la compétition entre deux effets : la valeur de l'ATR dépend d'une part de la valeur antérieure de l'aimantation sous champ, d'autre part de la cinétique de relaxation. Or, comme le montre la figure IV-13 pour l'alliage $Y_{0,32} Fe_{0,68}$, plus l'aimantation est grande, plus elle décroît rapidement. Nous attribuons cette variation

de la cinétique de relaxation à la modification de l'arrangement magnétique par application d'un champ ; en effet l'application d'un champ permet de passer de l'état désaimanté d'énergie minimum à un état de plus haute énergie. Dans l'état désaimanté, l'alliage est formé de domaines magnétiques de faibles dimensions (de l'ordre de grandeur des amas déduits des lois d'activation thermique dans le paragraphe précédent, soit environ 30 Å pour $Y_{0,32}Fe_{0,68}$). Sous champ appliqué intense, l'alliage se rapproche d'une structure de type ferromagnétique. La désaimantation en champ nul se produit alors facilement par retournement collectif d'amas de spins selon un processus similaire au déplacement des parois. La diminution de l'aimantation rémanente est d'autant plus rapide que l'aimantation est instable c'est-à-dire que le champ appliqué initialement est grand.

De même que nous avons observé que la courbe de première aimantation est partiellement à l'extérieur du cycle d'hystérésis (figure IV-11). En effet la courbe de première aimantation correspond au passage de l'arrangement verre de spins d'énergie minimum à un arrangement ordonné ; elle nécessite de vaincre la différence d'énergie entre les états initiaux et finaux et le franchissement de la barrière de potentiel qui les sépare. Par contre, le retournement de l'aimantation par renversement du champ s'effectue entre deux structures presque ordonnées de même énergie, donc plus facilement selon un processus similaire au processus collectif décrit plus haut.

IV-3-2 - Intéactions magnétiques dans les alliages $Y_{1-x}Fe_x$

a - Ordre ferromagnétique à courte distance

Sur une large gamme de températures au-dessus de T_m , les propriétés des alliages mettent en évidence un ordre ferromagnétique à courte distance. Dans les alliages riches en fer, même en-dessous de T_h où il apparaît une composante ordonnée, les propriétés magnétiques sont encore dominées par la composante paramagnétique à l'aimantation. Ainsi, sous un champ appliqué même faible, la variation thermique de l'aimantation est bien moins rapide que celle du moment des atomes de fer en champ nul déduite de la variation du champ hyperfin (figure IV-10) . Dans ces alliages riches en fer, les tracés de Arrott ne sont pas linéaires. Cependant l'extrapolation de la pente en champs intenses conduirait à une température d'ordre d'environ 250 K pour l'alliage $Y_{0,12}Fe_{0,88}$ (figure IV-9-b) qui représente l'ordre de grandeur des interactions ferromagnéti-

ques à courte distance.

L'inverse de la susceptibilité ($1/\chi_d$) des alliages ne varie pas linéairement avec la température (figure IV-5) car les interactions magnétiques s'établissant progressivement, la distance de corrélation des moments magnétiques et la valeur moyenne de l'aimantation dans le volume associé ne sont pas indépendantes de la température. Cependant, en assimilant au voisinage de la température ambiante les variations observées de $1/\chi_d$ à des droites, les résultats peuvent être approximativement interprétés en termes d'amas de type ferromagnétique ; nous pouvons alors déduire une valeur du moment moyen μ_c d'un amas. La constante de Curie C est égale à $N\mu_c^2/3k$ où N est le nombre de porteurs magnétiques par gramme d'échantillon, de moment μ_c . La quantité $N\mu_c$ est égale à l'aimantation de l'alliage si tous les moments des atomes de fer étaient parallèles. Dans $Y_{0,52}Fe_{0,48}$, la valeur de $N\mu_c^2$ déduite de celle de C est $7.10^{22} \mu_B^2/g$. on ne peut pas obtenir la valeur de $N\mu_c$ des mesures d'aimantation car une contribution au moment magnétique est induite par le champ (voir plus loin dans la discussion). Il est possible d'évaluer $N\mu_c$ des mesures d'effet Mössbauer en supposant que le moment individuel des atomes de fer dans les états paramagnétique et verre de spins est le même. Le champ hyperfin à 4,2 K correspond à un moment μ_0 de $0,61 \mu_B$ par atome de fer. Le spectre Mössbauer révèle également que 35 % des atomes de fer ne sont pas magnétiques. Le moment moyen m par atome de fer pour l'ensemble de l'échantillon est donc de $0,4 \mu_B$. Il en résulte $N\mu_c = 14,7 \text{ u.e.m./g} = 1,6.10^{21} \mu_B/g$. Nous avons donc $N = 3,7.10^{19}$ amas par gramme d'échantillon de moment moyen $\mu_0 = 43 \mu_B$. Chaque amas est formé d'environ 70 atomes de fer, et leur dimension est de l'ordre de 10 Å. Les valeurs de C, μ_c et a pour les différents alliages sont rassemblées dans le tableau IV-3. Le moment μ_c et le nombre d'atomes de fer magnétiques dans les amas augmentent avec la concentration en fer mais la taille des amas reste pratiquement constante, de l'ordre de 10 Å. Cette valeur est cohérente avec celle déduite de la variation du champ hyperfin effectif en fonction du champ appliqué, à 300 K (figure IV-21).

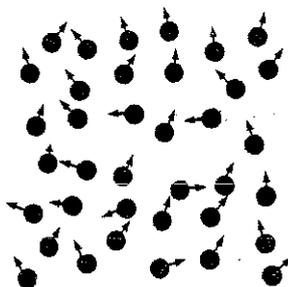
	0,32	0,48	0,57	0,68	0,82	0,88
C u.e.m./g	0,004	0,014	0,036	0,2	0,5	0,87
μ_c μ_B		43	40	104	174	230
a Å		10	8	10	11	12

TABLEAU IV-3

b - Mise en évidence de la présence simultanée d'interactions positives et négatives

Les résultats expérimentaux décrits précédemment montrent que les interactions d'échange dans ces alliages $Y_{1-x}Fe_x$ sont essentiellement positives et déterminent un ordre à courte distance qui persiste jusqu'à des températures voisines de la température ambiante. Des interactions négatives existent également et sont mises en évidence par le comportement de verre de spins observé. En effet les verres de spins peuvent être définis comme des matériaux dans lesquels une distribution aléatoire des interactions positives et négatives conduit à basses températures à un arrangement où les orientations des moments atomiques sont gelées ; la configuration résultante ne présente pas d'aimantation spontanée. Selon cette définition, tous nos alliages $Y_{1-x}Fe_x$ sont des verres de spins, à l'exception de $Y_{0,68}Fe_{0,32}$, l'alliage le moins riche en fer. La présence des interactions négatives empêche l'ordre magnétique de s'établir au voisinage de T_f (ou de T_h mesurée sous des champs très faibles).

Dans ces alliages $Y_{1-x}Fe_x$ l'aimantation à 4,2 K dépend encore fortement du champ appliqué, même en champs intenses. Dans les alliages riches en fer (de $Y_{0,32}Fe_{0,68}$ à $Y_{0,12}Fe_{0,88}$) où le moment 3 d est bien établi (voir plus loin dans la discussion), le comportement observé en champs intenses correspond à la rotation des moments sous l'effet du champ appliqué. Sous l'influence d'interactions d'échange de signes différents, les moments ne sont donc pas complètement parallèles les uns aux autres ; l'ordre est aspéromagnétique (Coëy, 1978). Une telle structure schématisée ci-dessous dans un matériau amorphe, est une configuration ordonnée magnétiquement dans laquelle les moments atomiques sont



gelés, dans des orientations distribuées de façon aléatoire et anisotrope. A suffisamment grande distance, la moyenne $\langle S_i S_j \rangle$ s'annule, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'aimantation spontanée ; mais à l'échelle de 30 Å environ qui correspond aux corrélations à courte distance,

(§ IV-3-1-b), l'aimantation résultante peut être grande. Il en résulte que dans la première partie de la courbe de première aimantation un champ appliqué induit facilement une grande aimantation au détriment de peu d'énergie d'échange, par le réarrangement de la configuration magnétique de groupes d'atomes. Au contraire la forte susceptibilité observée en champs intenses ($46 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g/Oe entre 150 et 182 kOe dans $Y_{0,12} Fe_{0,88}$) montre que la saturation complète est très difficile à atteindre et pour l'obtenir il faudrait un champ appliqué équivalent à la force des interactions d'échange négatives. La comparaison de la variation de l'aimantation avec le champ dans les différents alliages présentée figure IV-6 permet de mettre en évidence l'importance relative des interactions positives et négatives. Dans les alliages les plus riches en fer, la susceptibilité en champs faibles se rapproche le plus de celle correspondant à la pente de champ démagnétisant ($\alpha = 0,19$ dans $Y_{0,12} Fe_{0,88}$) et la susceptibilité en champs intenses tend à diminuer. De plus la valeur de l'aimantation rémanente réduite M_r/M_s est beaucoup plus importante que dans les alliages riches en yttrium (figure IV-3). Ainsi les propriétés de ces alliages riches en fer se rapprochent de celles d'un ferromagnétique normal, mettant en évidence une décroissance progressive des interactions négatives.

IV-3-3 - Magnétisme 3 d du fer

Les mesures d'aimantation ont permis une détermination des moments moyens par atome de fer $\overline{\mu}_s$ sous champs intenses. Les mesures par effet Mössbauer donnent la valeur et la distribution du champ hyperfin en champ appliqué nul ainsi que le pourcentage f d'atomes de fer non magnétiques. Le moment moyen m par atome de fer en est déduit. La figure (IV-7) compare les valeurs de $\overline{\mu}_s$ et de m , obtenues par les deux méthodes. $\overline{\mu}_s$ et m sont en bon accord pour les alliages riches en fer mais la valeur de $\overline{\mu}_s$ est supérieure à celle de m dans les alliages riches en yttrium. Par exemple dans $Y_{0,68} Fe_{0,32}$, les mesures d'aimantation conduisent à une valeur de $\overline{\mu}_s = 0,36 \mu_B$ alors que m , déduit du champ hyperfin, est pratiquement nul. Ainsi le champ appliqué induit une aimantation additionnelle dans les alliages riches en yttrium. Dans l'alliage $Y_{0,52} Fe_{0,48}$ (figure IV-8-b), les tracés de Arrott sont linéaires en champs intenses ; ce comportement montre que l'aimantation induite par le champ est homogène et que les propriétés magnétiques en champs intenses s'interprètent alors dans le modèle de paramagnétisme de Pauli renforcé par l'échange (Edwards et Wohlfarth, 1968).

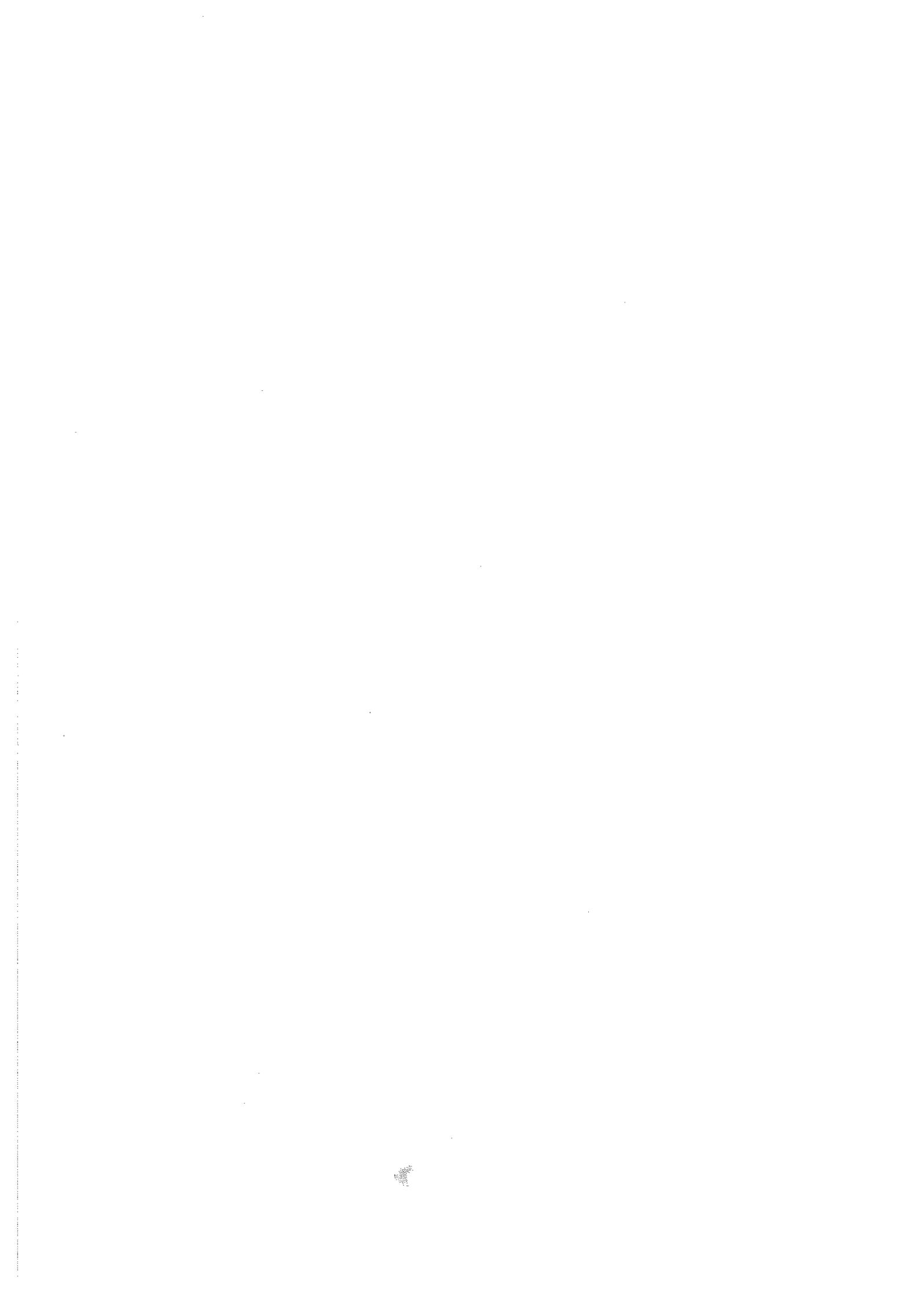
Dans les alliages riches en fer, la contribution induite par le champ est négligeable et le modèle de paramagnétisme renforcé n'est plus adapté. La variation de l'aimantation en champs intenses ne résulte que de la rotation de la direction des moments : l'aimantation des amas est alignée selon le champ appliqué mais les moments à l'intérieur de chaque amas sont distribués dans un cône de demi-angle au sommet ψ qui, d'après la formule (IV-3) vaut 42° dans 182 kOe, dans l'alliage $Y_{0,12} Fe_{0,88}$.

La contribution magnétique à la chaleur spécifique et le champ hyperfin varient linéairement avec la température selon la même loi en T^α avec $\alpha = 1,1 \pm 0,1$. Comme l'ont montré Chappert et al., (1981), cette propriété caractérise des fluctuations individuelles des moments magnétiques. Nous montrerons dans le chapitre suivant que le magnétisme du fer dans ces alliages amorphes correspond aux lois du métamagnétisme d'électrons itinérants : selon son environnement, le moment du fer est soit maximal, soit pratiquement nul. Les fluctuations individuelles du moment magnétique peuvent alors résulter de l'effet de la température sur les atomes de fer dont l'environnement est tel qu'ils sont proches des conditions d'apparition ou de disparition du magnétique.

CHAPITRE V

DISCUSSION

V-1 - <u>MAGNETISME 3d DANS LES COMPOSES CRISTALLISES Y-M (M = Fe, Co, Ni)</u>	125
V-1-1 - <u>Structure de bande</u>	125
V-1-2 - <u>Evolution du moment 3d avec la concentration</u>	127
a - Composés Y-Co	
b - Composés Y-Ni	
c - Composés Y-Fe	
V-1-3 - <u>Interactions magnétiques</u>	130
V-2 - <u>MAGNETISME 3d DANS LES ALLIAGES AMORPHES Y-M</u>	131
V-2-1 - <u>Introduction</u>	
V-2-2 - <u>Evolution du moment 3d avec la concentration</u>	131
a - Alliages Y-Co	
b - Alliages Y-Ni	
c - Alliages Y-Fe	
V-2-3 - <u>Interactions magnétiques</u>	136



CHAPITRE V

DISCUSSION

V-1 - MAGNETISME 3 d DANS LES COMPOSES CRISTALLISES Y-M (M=Fe, Co, Ni)

V-1-1 - Structure de bande

Les alliages terre rare-métal de transition sont formés par l'association d'une bande 3d étroite et d'une bande 5d (ou 4d pour l'yttrium) plus large ; les densités d'états associées sont représentées schématiquement sur la figure V-1. La différence d'électronégativité, c'est-à-dire des énergies de Fermi des constituants de l'alliage conduit à un transfert des électrons 5d (ou 4d) vers la bande 3d d'énergie plus faible. L'écrantage des potentiels nucléaires par les électrons est alors modifié et provoque le rapprochement des deux bandes. Il en résulte une hybridation des états 3d et 5d (ou 4d) d'énergies voisines, ce qui donne lieu à la formation d'une queue au sommet de la bande 3d. Ces caractéristiques ont été discutées dans les calculs de bande effectués par Cyrot et Lavagna (1979) pour les phases de Laves $Y M_2$. Les processus observés sont d'autant plus importants que le taux de terre rare ou d'yttrium allié est grand. Ainsi l'augmentation progressive de la concentration en yttrium conduit à une modification de la bande, qui affecte essentiellement la zone hybridée, et à un remplissage progressif de celle-ci.

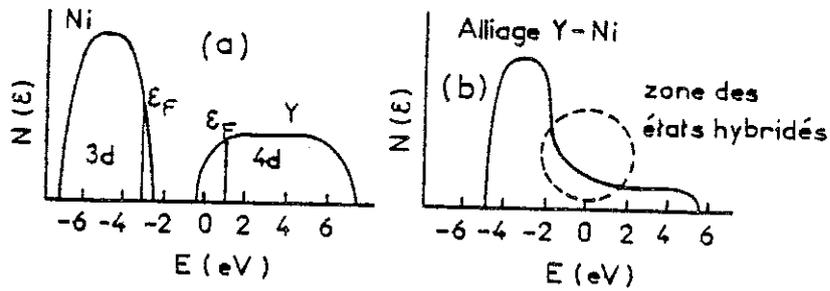


Figure V-1 : Schéma de la modification de la structure de bande à la formation de l'alliage 3d-4d.

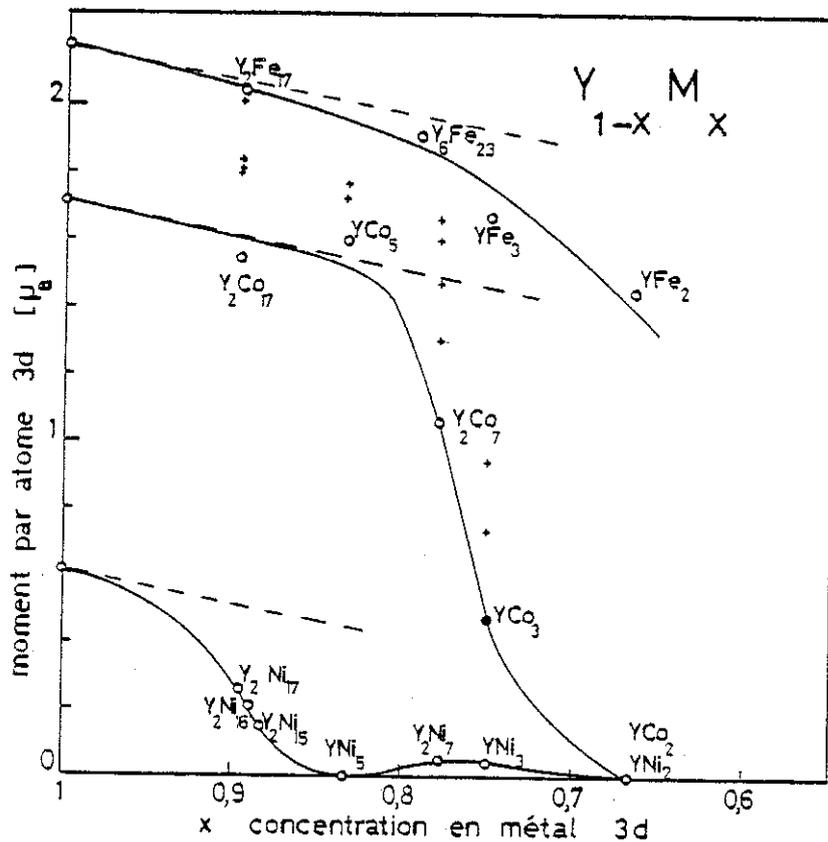


Figure V-2 : Variation du moment magnétique du fer, du cobalt et du nickel en fonction de la concentration en métal 3d dans les alliages Y-M (M = Fe, Co, Ni) ; Les croix représentent les valeurs du moment du cobalt sur les différents sites, dans chaque composé. Les droites en traits discontinus représentent les variations dans un modèle où seul le remplissage intervient, chaque atome d'yttrium transférant 2/3 d'électrons vers la bande 3d, quelle que soit la concentration.

V-1-2 - Evolution du moment 3d avec la concentration

L'évolution du moment 3d avec la concentration en yttrium dans les composés cristallisés $Y_{1-x}M_x$ ($M = Fe, Co, Ni$) est représentée sur la figure V-2. Les valeurs représentées par des cercles correspondent à l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K et ramenée à un atome de transition. Pour les composés avec le cobalt, la valeur du moment 3d sur chacun des sites a pu être déterminée avec précision à partir d'expériences de diffraction de neutrons polarisés (Tasset, 1975 ; Schweizer et Tasset, 1980). Elles sont représentées par des croix sur la figure V-2. La différence entre les valeurs du moment obtenues dans les deux déterminations provient d'une polarisation négative de la bande de conduction. Pour tous les composés Y-M, la décroissance du moment résulte de l'effet du transfert des électrons de l'yttrium vers la bande 3d et de l'influence des environnements locaux ; leur importance est mise en évidence en particulier dans les composés du cobalt.

a - Composés Y-Co

Parmi les trois métaux de transition considérés, le cobalt est celui qui donne lieu à un plus grand nombre de composés définis. Ainsi il est possible de suivre avec une meilleure précision l'évolution du moment du cobalt avec la concentration en yttrium. Cette variation fait apparaître deux comportements distincts. Pour les faibles teneurs en yttrium, du cobalt pur à YCo_5 , la décroissance du moment du cobalt est faible et sensiblement linéaire. Pour des concentrations supérieures en yttrium (Y_2Co_7 et YCo_3), le moment du cobalt décroît fortement et s'annule à partir du composé YCo_2 .

Le calcul de bande cité ci-dessus conduit à un transfert de $2/3$ d'électrons 4d vers la bande 3d par atome d'yttrium. En considérant que les alliages Y-Co restent ferromagnétiques forts, comme le cobalt pur, ce transfert conduit à la décroissance du moment linéaire représentée en tirets sur la figure V-2. Jusqu'au composé YCo_5 , la variation expérimentale est en très bon accord avec cette variation linéaire. La structure de bande de ces alliages doit correspondre à celles schématisées en a et b sur la figure V-3.

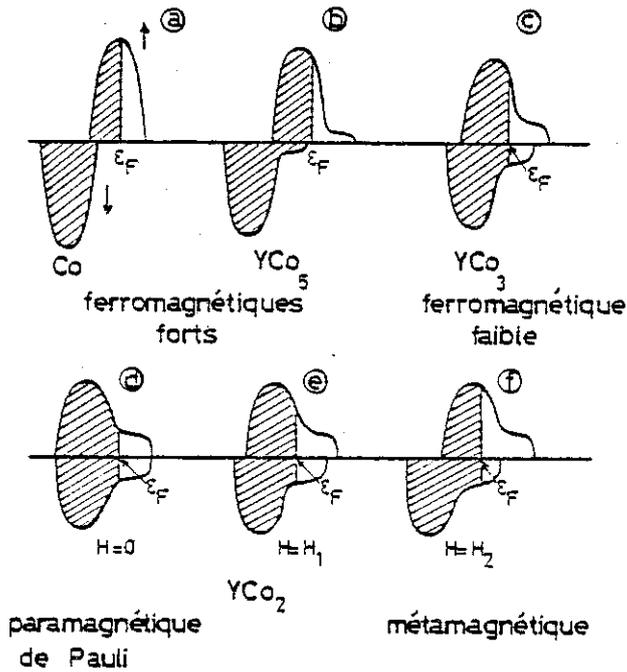


Figure V-3 : Evolution de la structure de bande dans les composés Y-Co en fonction du taux d'yttrium allié.

Pour les composés moins riches en cobalt que YCo_5 , le moment du cobalt décroît fortement ; Y_2Co_7 et YCo_3 sont devenus ferromagnétiques faibles : le niveau de Fermi coupe alors les deux demi-bandes et leur décalage est plus faible que dans les alliages précédents (figure V-3-c).

Dans les composés RCo_2 , le cobalt présente des propriétés de métamagnétisme d'électrons itinérants (Bloch et al, 1975 ; Gignoux et al, 1980a). Une transition d'un état de faible aimantation vers un état de forte aimantation du cobalt est induite par le champ agissant sur la bande. YCo_2 est un fort paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange, à toutes températures. Le critère de Stoner n'est plus satisfait car le niveau de Fermi se trouve dans une zone où la densité d'états est faible. Dans YCo_2 , l'amorce de la transition est observée : la susceptibilité observée à 4,2 K augmente de 20 % lorsque le champ varie de 0 à 350 kOe. Lorsque l'yttrium est remplacé par une terre rare magnétique, les interactions terre rare-cobalt sont suffisantes pour induire la transition métamagnétique ; le moment du cobalt est alors de $1 \mu_B$. Wohlfarth et Rhodes (1962) ont montré qu'un tel comportement peut être observé lorsque le critère de Stoner est presque satisfait et que le niveau de Fermi est situé dans une zone de forte courbure positive de la densité d'états. En effet le critère de Stoner peut se généraliser et s'écrire :

$$\frac{2U}{n_{\uparrow}^{-1}(\epsilon_F) + n_{\downarrow}^{-1}(\epsilon_F)} > 1 \quad (V-1)$$

Avec une telle forme de la densité d'états, sous l'effet d'un champ extérieur suffisant (H_2), le décalage entre les deux bandes conduit à une modification de la densité d'états dans chaque demi-bande et le critère de Stoner peut alors être satisfait. Une telle caractéristique de la structure de bande a en effet été calculée dans le composé YCo_2 (Cyrot et Lavagna, 1979) ; elle est schématisée sur la figure V-3-d à f.

b - Composés Y-Ni

La décroissance du moment du nickel lorsque la concentration en yttrium augmente est très rapide. Le moment du nickel s'annule pour le composé YNi_5 qui est un paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange. Cependant une résurgence du ferromagnétisme apparaît dans les composés Y_2Ni_7 et YNi_3 (Gignoux et al, 1980-b).

Le nickel métallique est ferromagnétique fort, la bande 3d est presque pleine (0,6 trous). Le niveau de Fermi est dans une zone de forte décroissance de la densité d'états. Comme le montre la comparaison avec la décroissance linéaire résultant seulement du remplissage (figure V-2), le nickel devient ferromagnétique faible dès qu'il est allié à de l'yttrium.

Les effets d'environnement apparaissent aussi avec le nickel. Des expériences de diffraction de neutrons polarisés effectuées sur les composés YNi_3 et YNi_5 (Gignoux et al, 1980-b ; Gignoux et al, 1981) ont en effet montré que le moment des atomes de nickel diffère d'un site à l'autre. A un environnement plus riche en atomes d'yttrium, correspond un moment du nickel plus faible. Des propriétés de métamagnétisme d'électrons itinérants sont observées sur certains sites de nickel dans la phase Y_2Ni_{17} (Gignoux et al, 1980-c). Les atomes de nickel se répartissent sur quatre sites différents ; pour certains, le critère de Stoner est satisfait. Les autres atomes présentent des propriétés caractéristiques de métamagnétisme : de légères variations de composition entraînent des modifications de l'environnement local, qui stabilisent soit l'état de basse, soit l'état de haute aimantation, respectivement dans Y_2Ni_{16} et Y_2Ni_{17} . Lorsque la composition varie de Y_2Ni_{17} à Y_2Ni_{15} , le moment par atome de nickel décroît de 0,26 à 0,15 μ_B ; l'amorce de la transition métamagnétique est observée sous champs intenses dans Y_2Ni_{16} .

c - Composés Y-Fe

Les composés Y-Fe sont tous ferromagnétiques. Du fer pur au composé YFe_2 , le moment du fer décroît de 2,177 à 1,45 μ_B . Le fer étant un ferromagnétique faible, jusqu'au composé Y_6Fe_{23} , la diminution du moment du fer est voisine de celle qui serait due uniquement au remplissage d'une seule des demi-bandes 3d par les électrons 4d de l'yttrium (figure V-2). Pour les deux composés plus riches en yttrium (YFe_3 et YFe_2), la diminution du moment du fer est plus rapide, montrant que le décalage de la bande 3d a diminué.

Il n'est pas possible d'étudier la décroissance du moment du fer dans les composés plus riches en yttrium que YFe_2 , car il ne se forme pas de composé défini au-delà de cette composition.

V-1-3 - Interactions magnétiques

Les composés Y-Co et Y-Ni, lorsqu'ils sont magnétiques, s'ordonnent ferromagnétiquement. De telles interactions positives sont attendues dans ces composés où la bande 3d est presque pleine. Comme le montre l'encart de la figure V-4, la température de Curie varie à peu près proportionnellement au carré du moment 3d : ainsi les interactions d'échange sont peu sensibles aux modifications de l'environnement ou des distances interatomiques. L'énergie d'échange dépend fortement de l'évolution de la structure de bande, liée à la formation de l'alliage.

Dans les composés Y-Fe, la température d'ordre n'est pas reliée de façon simple à la valeur du moment magnétique du fer, contrairement au cas du cobalt et du nickel. En effet, les interactions magnétiques dans les composés avec le fer, où la bande 3d est à peu près à moitié pleine, sont essentiellement déterminées par les distances interatomiques. En effet, en accord avec la courbe phénoménologique de Néel-Slater (Néel, 1936), aux distances les plus courtes (inférieures à 2,5 Å) sont associées des interactions négatives qui s'opposent aux interactions positives entre atomes plus éloignés. La compétition qui en résulte peut stabiliser des structures hélimagnétiques (Lu_2Fe_{17} , Ce_2Fe_{17}) et est responsable des anomalies de dilatation rencontrées dans les composés R_2Fe_{17} (Givord et Lemaire, 1974).

V-2 - MAGNETISME 3d DANS LES ALLIAGES AMORPHES Y-M

V-2-1 - Introduction

Le magnétisme d dans les alliages amorphes résulte, comme dans les composés cristallisés de l'association d'une bande étroite (3d) et d'une bande plus large (4d ou 5d). Les électrons sont essentiellement localisés sur les sites atomiques et la structure de bande est reliée aux distances interatomiques et aux effets d'environnements locaux. L'arrangement atomique local à l'état amorphe est réminiscent de celui observé à l'état cristallisé ; en conséquence à l'état amorphe les propriétés caractéristiques du magnétisme 3d sont conservées : la largeur de la bande 3d dans les alliages Gd-Fe est en effet sensiblement la même que dans les composés cristallisés (Guntherodt et Schevchik, 1975) ; le moment 3d varie avec la teneur en yttrium allié ; les alliages avec le cobalt ou le nickel sont ferromagnétiques ; dans ceux avec le fer des interactions magnétiques des deux signes sont en compétition.

V-2-2 - Evolution du moment 3d avec la concentration

Nous avons comparé sur les figures V-4, V-5 et V-6 la décroissance du moment 3d dans les alliages amorphes $Y_{1-x}M_x$ (M = Fe, Co, Ni) à celle observée dans les composés, lorsque la concentration en yttrium augmente. Pour les alliages riches en métal de transition, le moment 3d est plus faible à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé. Par contre, au voisinage de la concentration critique de disparition du magnétisme, le moment 3d dans les alliages amorphes est supérieur à celui observé dans les composés cristallisés.

a - Alliages Y-Co

Le moment du cobalt décroît régulièrement avec la concentration, d'abord lentement puis plus rapidement ; il s'annule pour une concentration en cobalt voisine de 40 %.

Buschow et al (1977), dans les alliages amorphes Y-Co, ont relié la décroissance du moment du cobalt à un effet d'environnement seul, et l'ont interprétée en utilisant le modèle de Jaccarino-Walker (1965). Dans ce modèle, seuls les atomes qui ont un environnement suffisant en cobalt sont magnétiques avec un moment de $1,72 \mu_B$. Pour chaque concentration x, la probabilité pour un atome de cobalt d'avoir n voisins cobalt proches voisins, sur un maximum de douze, dans une distribution statistique est :

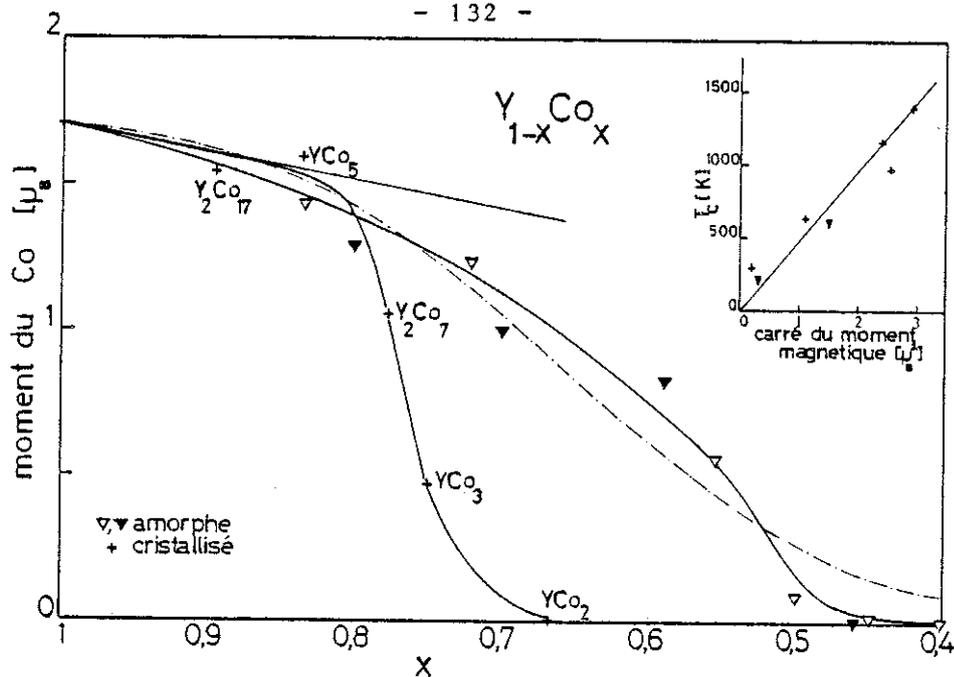


Figure V-4 : Variation du moment du cobalt en fonction de la concentration en cobalt dans les composés cristallisés et dans les alliages amorphes Y-Co ; les triangles pleins représentent les résultats de Heiman et Kazama, 1978 ; la droite et la courbe en traits et pointillés correspondent respectivement à l'effet de remplissage seul et à la variation calculée dans notre modèle. L'encart de la figure montre la variation de la température d'ordre avec le carré du moment du cobalt.

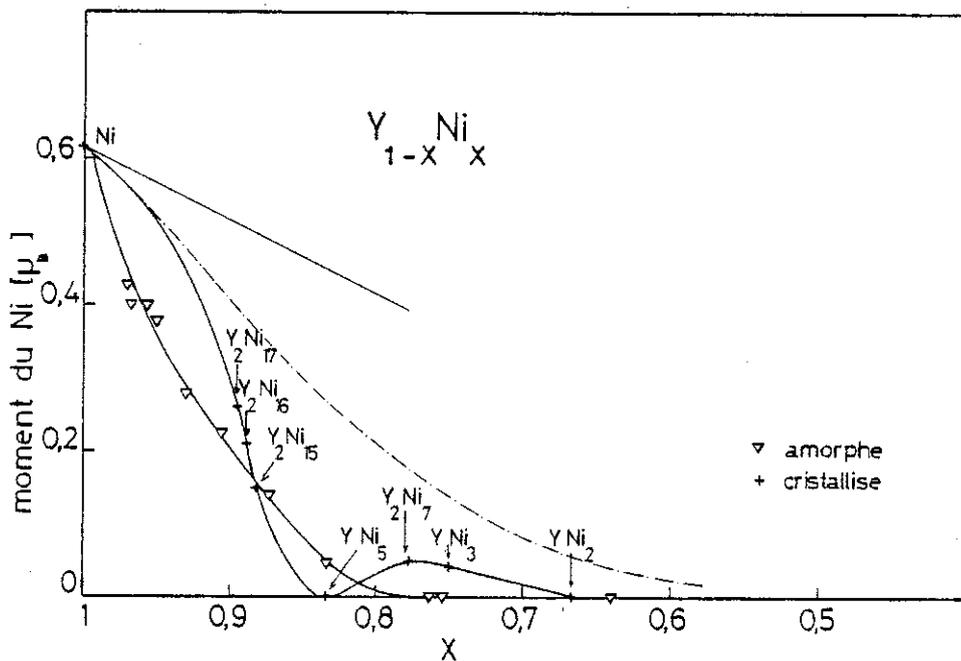


Figure V-5 : Variation du moment du nickel en fonction de la concentration en nickel dans les composés cristallisés et dans les alliages amorphes Y-Ni.

$$P(x, n, 12) = \frac{12!}{n!(12-n)!} x^n (1-x)^{12-n}$$

Le nombre $P_j(x)$ d'atomes de cobalt entourés d'au moins j voisins cobalt est alors :

$$P_j(x) = \sum_{n=j}^{12} P(x, n, 12).$$

Buschow

Cette analyse permet de déduire que les atomes entourés d'au moins 8 voisins cobalt sont magnétiques et portent le même moment que dans le cobalt pur, sinon leur moment est nul. Une telle propriété est cohérente avec le phénomène de métamagnétisme d'électrons itinérants qui rend compte de la disparition du magnétisme du cobalt dans les composés cristallisés : le champ critique de métamagnétisme n'est atteint que pour les atomes dont l'environnement est suffisamment riche en cobalt.

En fait la décroissance du moment du cobalt avec la concentration doit être aussi fonction du transfert des électrons 4d vers la bande 3d, comme dans les composés cristallisés. Nous avons repris l'analyse ci-dessus en supposant que, dans tous les alliages, le moment μ_n du cobalt associé à un environnement comprenant n atomes de cobalt est le même que dans le composé cristallisé correspondant à cet environnement. Dans la phase YCo_2 , où disparaît le moment du cobalt, l'environnement n est de 6. Le moment du cobalt est calculé d'après la formule :

$$\mu(x) = \sum_{n=7}^{12} P(x, n, 12) \cdot \mu_n ;$$

la courbe obtenue rend compte de la variation expérimentale (figure V-4).

Ainsi la variation du moment du cobalt dépend des effets d'environnements et de concentration, de façon similaire dans les alliages amorphes et cristallisés ; la variation expérimentale plus progressive du moment du cobalt avec la concentration en yttrium dans les alliages amorphes résulte essentiellement de la distribution statistique des environnements pour chaque concentration. Notons cependant que, dans ce modèle schématisé, deux effets sont négligés. D'une part, dans une structure amorphe, l'arrangement atomique n'est pas déterminé entièrement par la statistique ; l'étude sur YNi_2 (Ch. II) montre qu'un ordre préférentiel se forme. D'autre part le transfert $4d \rightarrow 3d$ a été implicitement supposé le même qu'à l'état cristallisé. La forte valeur du moment du cobalt dans $GdCo_2$ amorphe ($1,4 \mu_B$) (Tao et al, 1973), les expériences de photoémission (Guntherodt et Schevchik, 1975) et la

valeur du déplacement isomérique déduit des expériences d'effet Mössbauer (chap. IV), suggèrent en fait que le transfert à l'état amorphe est réduit. L'ordre préférentiel Y-Co doit accentuer la décroissance du moment du cobalt avec la concentration en cobalt ; au contraire la réduction du transfert électronique tend à la diminuer.

b - Alliages Y-Ni

Dès les faibles teneurs en yttrium, la décroissance du moment du nickel avec la concentration, présentée sur la figure V-5 est très rapide. Le moment du nickel s'annule à la concentration critique $x = 0,73$.

Le modèle utilisé dans le cas du cobalt ne permet pas d'expliquer la décroissance du moment du nickel ; les valeurs calculées sont très supérieures aux valeurs observées. Ainsi, comme dans les composés Y-Ni cristallisés, les effets d'environnement ne sont pas prépondérants pour déterminer la décroissance du moment du nickel. La bande 3d du nickel est presque pleine (0,6 trous). Dès les faibles concentrations en yttrium, les phénomènes de transfert et d'hybridation entraînent une diminution de la densité d'états ; le décalage entre les deux demi-bandes est réduit et les alliages Y-Ni sont des ferromagnétiques faibles. La diminution du moment du nickel sur tous les sites atomiques permet alors une description des propriétés observées à l'aide du modèle de très faible ferromagnétisme homogène, comme nous le discuterons dans le paragraphe suivant sur les interactions magnétiques.

c - Alliages Y-Fe

L'évolution du moment m du fer avec la concentration en yttrium dans les alliages Y-Fe est représentée sur la figure V-6. Jusqu'à la concentration de 66 % de fer, correspondant à celle du composé le plus riche en yttrium, YFe_2 , la variation du moment du fer à l'état amorphe est la même qu'à l'état cristallisé. Au-delà de cette concentration, le moment du fer décroît régulièrement et s'annule au voisinage de $x = 0,3$.

Les spectres hyperfins déduits des mesures d'effet Mössbauer sur ces alliages révèlent qu'une fraction seulement des atomes de fer est magnétique et que parmi ceux-ci, il existe une distribution du champ hyperfin. L'augmentation de la fraction f d'atomes de fer non magnétiques avec la concentration en yttrium a été interprétée à l'aide du modèle de Jaccarino-Walker : un atome de fer doit être entouré d'au

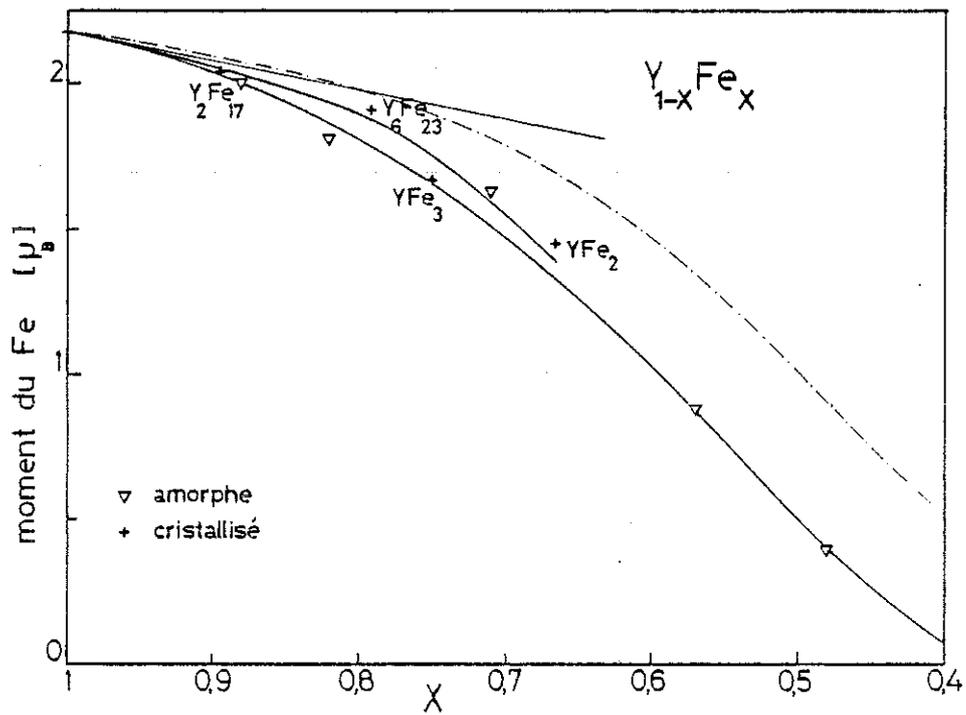


Figure V-6 : Variation du moment du fer en fonction de la concentration en fer dans les composés cristallisés et dans les alliages amorphes Y-Fe. Dans ce dernier cas les valeurs représentées sont celles de m (mesures Mössbauer, voir chapitre IV).

moins 6 voisins fer pour être magnétique (Chappert et al, 1978). Ainsi le moment du fer dépend de son environnement en atomes proches voisins et présente, de même que le cobalt, le phénomène de métamagnétisme d'électrons itinérants.

Pour calculer les valeurs du moment du fer pour chaque concentration x , nous avons utilisé le même modèle que pour les alliages Y-Co. A l'état cristallisé, l'alliage le plus riche en fer est YFe_2 ; le fer porte alors un moment de $1,5 \mu_B$ et est entouré de 6 atomes d'yttrium. A l'état amorphe, nous avons supposé que pour un environnement plus riche en yttrium, le fer n'est pas magnétique. La décroissance, observée expérimentalement, du moment du fer avec la concentration est plus rapide que celle calculée.

Ainsi, pour un environnement donné, le fer est moins magnétique à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé. Les propriétés de métamagnétisme d'électrons itinérants montrent que la valeur du moment 3d dépend des interactions magnétiques avec les atomes voisins. Les interactions positives et négatives, simultanément présentes comme nous le verrons plus loin, ne peuvent pas être toutes satisfaites à l'état amorphe ; le moment est réduit.

V-2-3 - Interactions magnétiques

Comme dans les composés cristallisés, l'énergie d'échange dans les alliages avec le cobalt et le nickel dépend de la valeur du moment 3d ; dans les alliages avec le fer, les interactions d'échange varient fortement avec les distances interatomiques.

Les interactions magnétiques positives dans les alliages amorphes Y-Co déterminent un ordre ferromagnétique à longue distance. Les températures de Curie des alliages R-Co sont très élevées et ne peuvent pas être déterminées dans les compositions les plus riches en cobalt, car ils recristallisent avant leur température d'ordre magnétique. Pour les autres concentrations, la comparaison avec les composés cristallisés correspondants montre que le moment par atome de cobalt et la température de Curie T_c sont plus élevés à l'état amorphe. La variation de T_c en fonction du carré du moment du cobalt, représentée sur l'encart de la figure V-4, est pratiquement linéaire et la même que dans les composés cristallisés. De même qu'à l'état cristallisé, les interactions d'échange entre électrons sont ainsi peu sensibles aux distances, ou aux modifications de l'environnement.

Dans les alliages amorphes Y-Ni, les interactions entre atomes de nickel voisins sont également positives. L'énergie d'échange dépend essentiellement de la valeur du moment du nickel. Bien que le nickel puisse présenter des propriétés de métamagnétisme d'électrons itinérants, la valeur de son moment reste faible et diffère peu d'un site à l'autre. Comme le nickel est proche des conditions de disparition du magnétisme, son moment est très sensible aux effets extérieurs tels que le champ magnétique, la pression ou la température (Beille et al, 1974 ; Alberts et al, 1974). Il en résulte que les lois de très faible ferromagnétisme peuvent s'appliquer. Un comportement identique est également observé à l'état cristallisé dans le composé Y_2Ni_{15} . En raison de la décroissance très rapide du moment du nickel à l'état amorphe, le comportement de très faible ferromagnétisme itinérant se manifeste jusqu'à la concentration $x = 0,97$.

Au voisinage de la concentration critique de disparition du magnétisme, la distribution statistique des atomes conduit à l'existence d'amas ferromagnétiques formés de quelques centaines d'atomes. La polarisation associée de type RKKY conduit à l'existence de très faibles interactions positives et négatives entre ces amas. La compétition entre ces interactions conduit, dans l'alliage $Y_{0,237}Ni_{0,763}$, à la stabilisation d'un état verre de spins en dessous de 0,45 K. Un comportement similaire est fréquemment rencontré dans les alliages cristallisés désordonnés où le rôle de l'inhomogénéité de structure intervient fortement à la concentration critique d'apparition du magnétisme.

Dans les alliages amorphes Y-Fe, des interactions positives déterminent un ordre ferromagnétique à courte distance. Un ordre de grandeur de ces interactions est donné par les tracés de Arrott : l'extrapolation des droites en champs intenses conduirait à une température d'ordre d'environ 250 K. Ces corrélations peuvent être approximativement traitées en termes d'amas ferromagnétiques de 10 Å et de moment compris entre 40 et 200 μ_B . Des interactions négatives existent également et sont mises en évidence par le comportement de verre de spins observé ; ces interactions empêchent l'ordre ferromagnétique de s'établir à longue distance. La présence simultanée d'interactions d'échange positives et négatives stabilise une structure non colinéaire "aspéromagnétique". Lorsque la concentration en fer augmente, les propriétés magnétiques se rapprochent de celles d'un ferromagnétique,

mettant en évidence une décroissance progressive des interactions négatives mais, par extrapolation, nous pouvons conclure que le fer amorphe ne serait pas ferromagnétique.

Les interactions négatives dans les alliages amorphes Y-Fe ont lieu entre atomes de fer associés aux plus courtes distances interatomiques. La fonction de distribution radiale de l'alliage amorphe YFe_2 , publiée par Forester et al (1979-b), présente un premier pic à 2,54 Å, attribué aux paires Fe-Fe ; cette distance est très voisine de celle caractéristique de la courbe de Néel-Slater (Néel, 1936), à 2,5 Å pour laquelle les interactions d'échange s'annulent. La distribution des distances dans les alliages amorphes Y-Fe entraîne la coexistence d'interactions d'échange positives et négatives. L'influence de la distance interatomique sur le signe de l'échange a également été suggérée par Heiman et Kazama, 1979 : les alliages R-Fe₂ sont ferromagnétiques avec le lanthane, mais présentent des propriétés de verre de spins avec des atomes de plus petit diamètre atomique (R = Y, Lu).

Les interactions qui, à l'état cristallisé, stabilisent un ordre hélimagnétique conduisent, à l'état amorphe, à un arrangement verre de spins. L'ordre aspéromagnétique qui intervient dans les alliages amorphes Y-Fe est l'équivalent d'un ordre hélimagnétique dont la phase et le pas de l'hélice varieraient de façon aléatoire dans toutes les directions de l'espace.

C O N C L U S I O N

Les expériences que nous avons réalisées sur des alliages terre rare-métal de transition nous ont permis de mieux comprendre la nature des matériaux amorphes et d'approfondir la connaissance du magnétisme 3d dans ces alliages.

La détermination de l'arrangement atomique dans l'alliage YNi_2 montre que la structure résulte d'un assemblage de sphères presque compacte, distribuées de façon non aléatoire. De plus, par une expérience de diffusion de neutrons par analyse de polarisation sur ErCo_2 , nous avons mis en évidence que la direction du champ cristallin agissant sur l'ion terre rare ne varie pas au hasard en passant d'un atome à l'autre, confirmant la présence d'un ordre local. Les résultats obtenus suggèrent que l'arrangement atomique local dans l'état amorphe rappelle celui de l'état cristallisé. L'abaissement de l'énergie libre à la formation des composés cristallisés, qui provient de la différence d'électronégativité entre les constituants, favorise naturellement l'ordre préférentiel terre rare-métal de transition observé à l'état amorphe.

Les alliages amorphes yttrium-nickel, de concentration en nickel supérieure à $x_c = 0,78$, s'ordonnent ferromagnétiquement à basse température. Leur comportement magnétique s'explique correctement dans un modèle de Stoner de très faible magnétisme itinérant, même pour une très faible concentration (3 %) en yttrium. Cependant, ce modèle est insuffisant pour rendre compte des propriétés des alliages proches de la concentration critique x_c d'apparition du magnétisme, où les fluctuations de spins jouent un rôle important. Au delà de cette concentration critique, en raison du caractère inhomogène du magnétisme, le critère de Stoner peut n'être satisfait que localement, ce qui conduit à une structure verre de spins formée d'amas ferromagnétiques.

Dans les alliages yttrium-fer, de concentration en fer supérieure à 0,35, les moments se gèlent à basse température dans un état verre de spins avec, à courte distance, un ordre ferromagnétique important. La compétition entre des interactions d'échange positives et négatives conduit à une structure aspéromagnétique, les interactions négatives étant associées aux distances interatomiques les plus courtes. Lorsque la concentration en fer augmente, les propriétés magnétiques se rapprochent de celles d'un ferromagnétique, mettant ainsi en évidence la diminution relative des interactions négatives.

De l'analyse des résultats antérieurs sur les alliages Y-Co et de nos mesures, nous pouvons conclure que l'apparition du moment du cobalt est régie par les lois du métamagnétisme d'électrons itinérants. Il en est de même dans le cas du nickel, mais le moment du nickel dépend fortement aussi de l'évolution de la structure de bande lorsque la concentration en terre rare alliée augmente. Nous avons étudié le moment du fer à l'état amorphe jusqu'à sa disparition. Nous avons ainsi mis en évidence qu'il apparaît de façon inhomogène, c'est-à-dire que le phénomène de métamagnétisme d'électrons itinérants s'applique. Enfin l'énergie d'échange dans les alliages avec le cobalt ou le nickel dépend essentiellement de la valeur du moment 3d. Par contre, dans les alliages avec le fer, les interactions magnétiques varient beaucoup avec les distances.

En conclusion, les propriétés essentielles qui caractérisent le magnétisme 3d à l'état cristallisé sont également celles de l'état amorphe : évolution de la structure de bande 3d avec l'apport des électrons 4d ou 5d, métamagnétisme d'électrons itinérants, variation des interactions avec la distance dans les alliages avec le fer. Mais les propriétés physiques associées sont modifiées sous l'effet du désordre structural : la disparition brutale du moment 3d à une concentration critique est remplacée, en raison de la diversité des environnements à l'état amorphe, par une variation progressive du moment selon le modèle de Jaccarino-Walker. Aux structures hélimagnétiques, observées dans certains composés cristallisés R_2Fe_{17} , correspondent à l'état amorphe des arrangements de type aspéromagnétique.

R É F É R E N C E S

- H.L. ALBERTS, J. BEILLE, D. BLOCH et E.P. WOHLFARTH
Phys. Rev., B 9, 2233 (1974).
- R. ARRESE-BOGGIANO
Thèse de troisième cycle, Grenoble (1977).
- R. ARRESE-BOGGIANO, J. CHAPPERT, J.M.D. COEY, A. LIENARD et
J.P. REBOUILLAT
J. Phys. Coll., C 6, 37 suppl. 12, C1-771 (1976).
- A. ARROTT
Phys. Rev., 108, 1394 (1957).
- J. BEILLE, D. BLOCH et M.J. BESNUS
J. Phys. F : Metal Phys. 4 , 1275 (1974).
- N. BERK et J.R. SCHRIEFFER
Phys. Rev., 17, 433 (1966).
- J.D. BERNAL
Proc. Roy. Soc. (London), A 280, 299 (1964).
- A. BERRADA, M.F. LAPIERRE, B. LOEGEL, P. PANISSOD et C. ROBERT
J. Phys. F. : Metal Phys., 8, 845 (1978).
- J.W.M. BIESTERBOS, M. BROUHA et A.G. DIRKS
Physica, 86-88 B, 770 (1977).
- D. BLOCH, D.M. EDWARDS, M. SHIMIZU et J. VOIRON
J. Phys. F. : Metal Phys., 5, 1217 (1975).
- J.X. BOUCHERLE
Thèse d'Etat, Grenoble (1977).

- A. BRENNER, D.E. COUCH et C.K. WILLIAMS
J. Res. Nat. Bur. Stand., 39, 385 (1947).
- K.M.J. BUSCHOW, M. BROUHA, J.W.M. BIESTERBOS et A.G. DIRKS
Physica, 91 b, 261 (1977).
- V. CANNELLA et J.A. MYDOSH
Phys. Rev. B 6, 4220 (1972).
- G.S. CARGILL III
AIP Conf. Proc., 18, 631 (1974).
- G.S. CARGILL III
Solid State Physics, 30, 227 (1975).
- J. CHAPPERT
J. Phys. (Paris), 40 C2, 107 (1979).
- J. CHAPPERT, R. ARRESE-BOGGIANO et J.M.D. COEY
J. Magnetism and Magnetic Materials, 7, 175 (1978).
- J. CHAPPERT, J.M.D. COEY, A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT
J. Physics F. : Metal Physics (1981), à paraître.
- R.W. COCHRANE, R. HARRIS et M. PLISCHKE
J. Non Cryst. Solids, 15, 239 (1974).
- R.W. COCHRANE, R. HARRIS et M.J. ZUCKERMANN
Physics Reports, 48 n°1, 1 (1978).
- J.M.D. COEY
J. Appl. Phys., 49, 1646 (1978).
- J.M.D. COEY, J. CHAPPERT, J.P. REBOUILLAT et T.S. WANG
Phys. Rev. Letters, 36, 1061 (1976).
- J.M.D. COEY, S. VON MOLNAR et J.J. GAMBINO
Solid State Comm., 24, 167 (1977).
- H. CYROT et M. LAVAGNA
J. Appl. Phys. 50, 2333 (1979).

S. DONIACH et S. ENGELSBERG
Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).

P. DUWEZ, R.H. WILLENS et W. KLEMENT
J. Appl. Phys., 31, 1136 (1960).

D.M. EDWARDS et E.P. WOHLFARTH
Proc. Roy. Soc., A 303 127 (1968) et
E.P. WOHLFARTH
C.R. Acad. Science Paris, t 278, B 271 (1974).

J.L. FINNEY
Proc. Roy. Soc., A 319, 479 (1970).

A.M. FLANK et A. NAUDON
Journal de Physique Coll. C 8, 41, C8 -123 (1980).

D.W. FORESTER, W.P. PALA et R. SEGNAV
in "Amorphous Magnetism II", R.A. Levy et R. Hasegawa editors,
(Plenum, New-York), 135 (1978).

D.W. FORESTER, N.C. KOON, J.M. SCHELLENG et J.J. RHYNE
Solid State Comm., 30, 177 (1979-a).

D.W. FORESTER, N.C. KOON, J.M. SCHELLENG et J.J. RHYNE
J. Appl. Phys., 50, 7336 (1979-b).

D. GIGNOUX, D. GIVORD, J. LAFOREST, R. LEMAIRE et P. MOLHO
Cong. on Phys. of Transition Metals, LEEDS (August 1980) Great
Britain, published in "The Physics on Transition Metals", vol. 55,
287 (1980-a).

D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO et F. TASSET.
J. Magn. Magn. Mat., 21, 307 (1980-b).

D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et P. MOLHO
J. Magn. Magn. Mat., 21, 119 (1980-c).

D. GIGNOUX, D. GIVORD, R. LEMAIRE, A. NAIT SAADA et A. DEL MORAL
J. Magn. Magn. Mat. 23, (1981), à paraître.

D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE
J. Physique, 32, C1-668 (1971).

D. GIVORD et R. LEMAIRE

IEEE Transactions on Magnetics, MAG-10, 109 (1974).

P.C.M. GUBBENS, J.H.F. VAN APPELDORN, VAN der KRAAN et K.H.J. BUSCHOW
J. Phys. F. : Metal Phys., 4, 921 (1974).

A. GUINIER

Théorie et Technique de la Cristallographie, Dunod (1964).

G. GUNTHERODT et N.J. SHEVCHIK

AIP Conf. Proc., 29, 174 (1975).

N. HEIMAN et N. KAZAMA

Phys. Rev., B 17, 2215 (1978).

N. HEIMAN et N. KAZAMA

Phys. Rev., B 19, 1623 (1979).

V. JACCARINO et L.R. WALKER

Phys. Rev. Lett., 15, 259 (1965).

R. JESSER

Le Journal de Physique, 40, 23 (1979).

H. JOUVE, J.P. REBOUILLAT, R. MEYER

AIP Conf. Proc., 29, 97 (1976).

R. KIRCHMAYR and C.A. POLDY

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol.2, (CH.14)
North-Holland, (K.A. Cschneidner and L. Eyring editors) (1979).

L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ

Electrodynamique des milieux continus, Ed. Mir, 195 (1969).

LAVAGNA

Thèse de 3e cycle, Grenoble (1978).

G. MARCHAL, P. MANGIN, C. JANOT

Solid Stat. Com., 18, 739 (1976).

J. MATHON

Proc. Roy. Soc., A 306, 355 (1968).

A.R. MIEDEMA

Journal of the Less Common Metals, 46, 67 (1976).

P. MOLHO

Thèse de 3e cycle, Grenoble (1979).

R.M. MOON, T. RISTE et W.C. KOEHLER

Phys. Rev., 181, 920 (1969).

T. MORIYA

J. Magnetism and Magnetic Materials, 14, 1 (1979).

T. MORIYA et A. KAWABATA

J. Phys. Soc. Japan, 34, 639 (1973) et 35, 669 (1973).

W.C. MUELLNER et J.S. KOUVEL

Phys. Rev., B 11, 4552 (1975).

Y. MURAOKA, M. SHIGA et Y. NAKAMURA

J. Phys. Japan, 42, 2067 (1977).

K.K. MARATA et S. DONIACH

Phys. Rev. Letters, 29, 285 (1972).

L. NEEL

Ann. Phys. (Paris), 5, 232 (1936).

L. NEEL

Ann. Geophys., 5, (2) 99 (1949).

W.P. O'LEARY

J. Phys. F. : Metal Phys., 5, L 175 (1975).

J.C. ODODO et B.R. COLES

J. Phys. F. : Metal Phys., 7, 2393 (1977).

J.C. ODODO et W. HOWARTH
Solid State Comm., 26, 39 (1978).

G. PLACZEK
Phys. Rev. 86, 377 (1952).

D.E. POLK
J. Non Cryst. Solids, 5, 365 (1970) ; 11, 381 (1973).

J.J. PREJEAN et J. SOULETIE
J. Physique, 41, 1335 (1980).

Pulvérisation : 2ème Colloque International de Pulvérisation
Cathodique. "Le vide, les couches minces", n° 182 suppl., (1976).

J.P. REBOUILLAT, A. LIENARD, J.M.D. COEY, R. ARRESE-BOGGIANO et J. CHAPPERT
Physica, 86-88B, 773 (1977).

P. RHODES et E. P. WOHLFARTH
Proc. Roy. Soc., A 273, 247 (1963).

J.J. RHYNE, S.J. PICKART et H. ALPERIN
AIP Conf. Proc., 18, 563 (1974-a).

J.J. RHYNE, J.H. SCHELLENG et N.C. KOON
Phys. Rev., B 10, 4672 (1974-b).

P. RUB, J.C. PICOCHÉ et H.L. SCHNEIDER-MUNTAU
Colloques Internationaux du CNRS, Physique sous champs magnétiques in-
tenses, Grenoble, 242, 14 (1974).

J.F. SADOC, J. DIXMIER et A. GUINIER
J. Non Cryst. Solids, 12, 46 (1973).

J.F. SADOC et A. LIENARD
3rd Conference on Rapidly Quenched Metals, University of Sussex,
Brighton, 03-07 July 1978, ed. by B. Cantor - The Metals Society,
1, 405 (1979).

M. SHIMIZU
"Itinerant Electron Magnetism", (1981), to be published in Reports
on Progress in Physics.

K. SCHRODER

J. Appl. Phys., 32, 880 (1961).

J. SCHWEIZER et F. TASSET

J. Phys. F. : Metal Physics, 10, 2799 (1980).

S. SHTRICKMAN et E.P. WOHLFARTH

Physica, 60, 427 (1972).

J. SOULETIE et B. TISSIER

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 15-18, 201 (1980).

C. STASSIS, M.W. DECKMAN, B.H. HARMON, J.P. DESCLAUX et A.J. FREEMAN

Phys. Rev., B 15, 369 (1977).

E.C. STONER

Proc. Roy. Soc., A 165, 372 (1938).

L.J. TAO, S. KIRKPATRICK, R.J. GAMBINO et J.J. CUOMO

Solid State Comm., 13, 1491 (1973).

F. TASSET

Thèse d'état, Grenoble (1975).

J.L. THOLENCE et R. TOURNIER

J. Physique, 35, C 4 - 229 (1974).

G.H. VINEYARD

Phys. Rev., 96, 93 (1954).

E.P. WOHLFARTH

Journal of Appl. Phys., 39, (2), 1061 (1968).

E.P. WOHLFARTH

J. of Magnetism and Magnetic Materials, 7, 113 (1978).

E.P. WOHLFARTH et P. RHODES

Phil. Mag., 7, 1817 (1962).

LISTE DES PUBLICATIONS AUXQUELLES A DONNÉ LIEU NOTRE TRAVAIL

ET ÉCRITES EN COLLABORATION

Magnetic properties of amorphous Y-Ni alloys

A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT

J. Appl. Phys., 49 (3) (1978) 1680.

Magnetic and transport properties of amorphous NiY and FeY

R.W. COCHRANE, J. STRÖM-OLSEN, G. WILLIAMS, A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT

J. Appl. Phys., 49 (3) (1978) 1677.

Atomic structure in amorphous YNi₂

D. GIVORD, A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT et J.F. SADOE

Journal de Physique (1979), Coll. C5 (Suppl. 5) C5-237.

High pressure magnetic behaviour of amorphous Y_xNi_{1-x} alloys

J. BEILLE, A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT

Journal de Physique (1979), Coll. C5 (Suppl. 5) C5-256.

Neutron study of the magnetic correlations in amorphous ErCo₂.

Part I : evidence for correlations between local easy magnetization directions using neutron polarization analysis

B. BOUCHER, A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT et J. SCHWEIZER

J. Phys. F : Metal Phys., 9 n° 7 (1979) 1421.

Neutron study of the magnetic correlations in amorphous ErCo₂.

Part II : evidence for two different regimes in a small angle neutron scattering

B. BOUCHER, A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT et J. SCHWEIZER

J. Phys. F : Metal Phys., 9, n° 7 (1979) 1433.

Low temperature specific heat of the "nearly ferromagnetic" amorphous alloy Y_{0.22}Ni_{0.78}

P. GAROCHE, A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT et J.J. VEYSSIE

J. Phys. F : Metal Phys., 9, n° 6 (1979) L129.

Magnetic clusters in Y-Ni amorphous alloys near the critical concentration
A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT, P. GAROCHE et J.J. VEYSSIE
Journal de Physique, (1980), Coll. C8 (Suppl. C8), C8-658.

Amorphous yttrium-iron alloys : I - Magnetic properties
J.M.D. COEY, D. GIVORD, A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT
J. Phys. F : Metal Phys., 11 (1981).

Amorphous yttrium-iron alloys : II - Mössbauer spectra
J. CHAPPERT, J.M.D. COEY, A. LIENARD et J.P. REBOUILLAT
J. Phys. F : Metal Phys., 11 (1981).