

T H E S E  
présentée à la  
FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE GRENOBLE  
pour obtenir le titre de

Docteur du 3ème cycle  
de Magnétisme et Physique du Solide

par

Jean FILIPPI

--!--

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES DILUES DE FER  
DANS LE CHROME ENTRE 0,05°K ET 600°K

--!--

Soutenu le 27 Septembre 1966, devant la Commission d'examen

MM.	R. PAUTHENET	Président du Jury
	J. COHEN	} Examineurs
	E.F. BERTAUT	
	R. TOURNIER	

DOYENS HONORAIRES

M. PORTRAT P., M. MORET L.

DOYEN

M. WEIL L.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Magnétisme et Physique du Solide	BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire
HEILMANN R.	Chimie Organique	LLIBOUTRY L.	Géophysique
KRAVTCHEKNO J.	Mécanique Rationnelle	MICHEL R.	Géologie et Minéralogie
CHABAUTY C.	Calcul Différentiel et Intégral	BONNIER E.	Electrochimie
PARDE M.	Potamologie	DESSAUX G.	Physiologie Animale
BENOIT J.	Radioélectricité	PILLET E.	Electrotechnique
CHENE M.	Chimie Papetière	DEBELMAS J.	Géologie
BESSON J.	Electrochimie	GERBER R.	Mathématiques
WEIL L.	Thermodynamique	PAUTHENET R.	Electrotechnique
FELICI N.	Electrostatique	VAUQUOIS B.	Mathématiques Appliquées
KUNTZMANN J.	Mathématiques Appliquées	BUYLE-BODIN M.	Electronique
BARBIER R.	Géologie Appliquée	KOSZUL J.L.	Mathématiques
SANTON L.	Mécanique des Fluides	SILBER R.	Mécanique des Fluides
OZENDA P.	Botanique	DREYFUS B.	Thermodynamique
FALLOT M.	Physique Industrielle	VAILLANT F.	Zoologie
GALVANI O.	Mathématiques	MOUSSIEGT J.	Electronique
MOUSSA A.	Chimie Nucléaire	BARBIER J.C.	Physique
TRAYNARD P.	Chimie	Mme. LUMER L.	Mathématiques
SOUTIF M.	Physique	KLEIN J.	Mathématiques
CRAYA A.	Hydrodynamique	BARJON	Physique Nucléaire
REULOS R.	Théorie des Champs	ARNAUD P.	Chimie
AYANT Y.	Physique Approfondie	SENDEL	Zoologie
GALLISSOT F.	Mathématiques Appliquées	BRISSONNEAU P.	Physique
lle. LUTZ E.	Mathématiques	Mme. KOFLER L.	Botanique
BLAMBERT M.	Mathématiques		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GIRAUD P.	Géologie	DEPASSEL R.	Mécanique
GIDON P.	Géologie et Minéralogie	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
PERRET R.	Servomécanismes	LACAZE A.	Thermodynamique
me. BARBIER M.J.	Electrochimie	GLENAT R.	Chimie
ne. SOUTIF J.	Physique	DUCROS P.	Minéralogie et Cristallogra-
COHEN J.	Electrotechnique		phie
		ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

M. LUMER G.	Mathématiques	WAGNER	Botanique
NAPP ZINN	Botanique		

MAITRES DE CONFERENCES

M. ROBERT A.	Chimie Papetière	DOLIQUE J.	Electronique
BIAREZ J.P.	Mécanique Physique	PERRIAUX J.	Géologie
COUMES A.	Electronique	SARROT REYNAUD J.	Géologie
DODU J.	Mécanique des Fluides	CAUQUIS G.	Chimie
HACQUES G.	Calcul numérique	BONNET G.	Physique
LANCIA R.	Physique Automatique	BARNOUD F.	Biosynthèse de la Cellulose
PEBAY PEROULA	Physique	Mme. BONNIER M.J.	Chimie
ne. KAHANE	Physique	KAHANE	Physique
DEGRANGE C.	Zoologie	COLOBERT L.	Physiologie Animale
GAGNAIRE D.	Chimie Papetière	PAYAN J.	Mathématiques
RASSAT A.	Chimie Systématique	DESRE	Chimie
BETHOUX P.	Mathématiques Appliquées	LAJZEROWICZ J.	Physique
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique	LAURENT	Mathématiques Appliquées
DEPOMMIER P.	Physique Nucléaire	BRIERE G.	Physique
DEPORTES C.	Chimie	VALENTIN	Physique
BARRA J.	Mathématiques Appliquées	BERTRANDIAS	Mathématiques Appliquées
1e. BOUCHE L.	Mathématiques	BONNETAIN	Chimie
		CAUBERT	Mathématiques

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire.

Monsieur le Professeur R. PAUTHENET a permis la réalisation de cette étude et a manifesté un intérêt constant. Il m'a toujours entouré de ses conseils fructueux. Je suis très heureux de l'en remercier ici.

Je tiens à assurer de toute ma reconnaissance Monsieur le Professeur J. COHEN, pour la sollicitude avec laquelle il a dirigé mon travail.

Les résultats de diffraction neutronique ont été obtenus dans le laboratoire que dirige Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherches au C.N.R.S. ; je lui adresse mes plus profonds remerciements.

Messieurs Y. ISHIKAWA et R. TOURNIER m'ont proposé de participer à cette étude, ils n'ont pas ménagé leurs efforts au cours de sa réalisation et m'ont donné de nombreux conseils. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Les alliages ont été préparés au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le Laboratoire de Métallurgie. Je tiens à remercier le personnel de ce laboratoire.

Je suis heureux de remercier également tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui ont contribué par leur aide à la réalisation de ce travail.

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

Afin de déterminer l'origine et le mécanisme du couplage magnétique dans les métaux, il est nécessaire de connaître la nature de l'interaction entre les atomes magnétiques ainsi que la valeur du moment magnétique dont ces atomes sont porteurs.

L'étude des propriétés magnétiques des alliages dilués permet une approche du problème général. Elle consiste à ajouter une faible proportion d'atomes magnétiques dans une matrice amagnétique.

De nombreuses expériences ont été faites ces dernières années sur des alliages constitués d'impuretés de transition dans des métaux nobles. Elles ont permis de clarifier la nature et la portée des interactions à longue distance entre atomes d'impuretés.

Dans ces alliages, la susceptibilité magnétique s'écarte vers les basses températures, d'une loi de Curie-Weiss et possède un maximum pour une température  $T_N$ . Cette température  $T_N$  est proportionnelle à la concentration d'impuretés de transition. La chaleur spécifique aux basses températures est indépendante de la concentration si celle-ci est faible.

L'anomalie sur la susceptibilité  $\chi$  suggère que les moments magnétiques des impuretés sont gelés dans un ordre en moyenne antiferromagnétique au-dessous de la température  $T_N$ .

Ces résultats ont fait l'objet d'interprétations théoriques de la part de RUDERMAN-KITTEL, YOSHIDA [1,2] dans le cas des électrons liés et ensuite de BLANDIN et FRIEDEL [3,4] pour les électrons semi-liés. Les résultats obtenus sont de la même forme et sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Les propriétés de ces alliages s'interprètent en admettant l'existence d'oscillations de densité de spins, induites par les impuretés. La longueur d'onde des oscillations est égale à la moitié de la longueur d'onde de Fermi et l'amplitude décroît comme le cube de la distance. Elles sont donc de la forme  $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$ , avec  $k_F$ , nombre d'onde au niveau de Fermi de la matrice.

L'interaction magnétique entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  est représentée par une expression de la forme :

$$\frac{A \cos (2k_F r + \varphi)}{r^3} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

## . CHAPITRE I .

LES ALLIAGES Cr-FeI.1 - OBJET DE NOTRE TRAVAIL.

Notre travail consiste à étudier les propriétés magnétiques des alliages constitués d'impuretés de fer dans une matrice de chrome. Le métal de transition ne se trouve pas cette fois dilué dans une matrice diamagnétique.

Nous nous trouvons en présence d'un type d'alliage de nature fort complexe du point de vue magnétique en raison de la présence de la structure antiferromagnétique du chrome. En effet, les expériences de diffraction neutronique montrent qu'au-dessous de 38°C le chrome est faiblement antiferromagnétique et possède un moment évalué à 0,6  $\mu_B$  ( $\mu_B$  : magnéton de Bohr).

Nous devons nous attendre à ce que les propriétés magnétiques et thermiques de ces alliages aux basses températures soient fort différentes de celles observées dans le cas où un métal noble constitue la matrice. En effet, il existe dans ce cas une interaction chrome-fer à courte distance qui peut être non négligeable.

Le choix d'une matrice de nature aussi complexe que le chrome confère à notre étude un deuxième aspect complémentaire : que devient le comportement magnétique du chrome contenant des impuretés de fer en proportions variables ?

## I.2 - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS EFFECTUES SUR LES ALLIAGES Cr-Fe.

### I.2.1 - Structure.

Ces alliages possèdent une structure cubique centrée et forment une solution solide dans toute la gamme de composition si on prend soin de les tremper à partir de températures élevées. (cf. diagramme de phase : figure n° 1).

### I.2.2 - Propriétés magnétiques.

#### a) . Alliages à fortes concentrations en fer.

Ils sont ferromagnétiques et leur moment magnétique au zéro absolu décroît presque linéairement lorsque la concentration en chrome augmente [5].

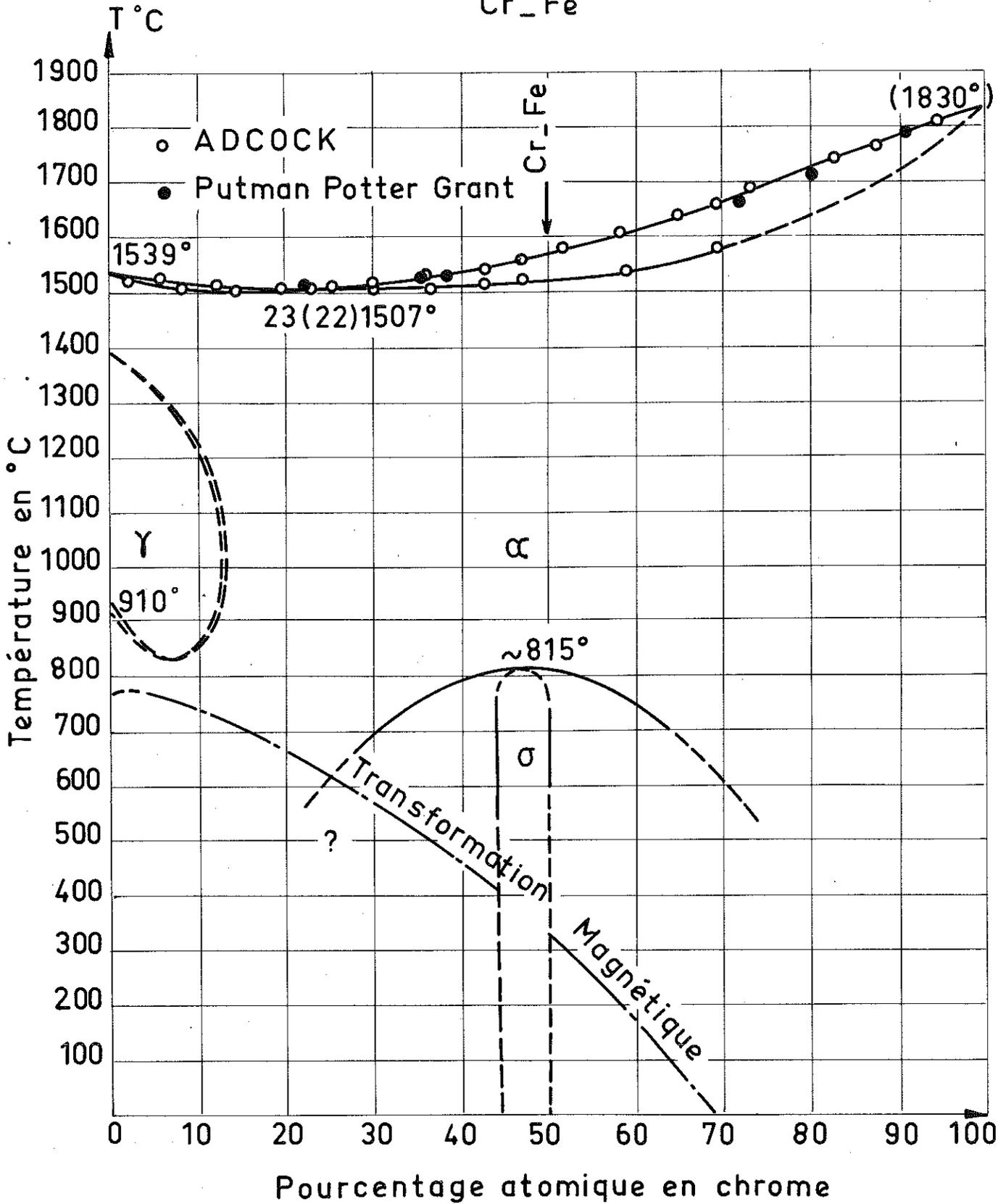
Si on appelle  $x$  la concentration atomique en chrome, le moment magnétique  $M$  de l'alliage au zéro absolu, exprimé en magnétons de Bohr, est donné expérimentalement par la relation suivante :

$$M = 2,11 - 2,36 x \quad (1)$$

pour  $17,7 \% \leq x \leq 70 \%$

Diagramme des alliages

Cr\_Fe



Le moment magnétique du fer  $M_{OFe}$  au zéro absolu est de  $2,218 \mu_B$ . La relation (1) donne pour  $x = 0$ ,  $M = 2,11 \mu_B$ . On voit que la décroissance du moment de l'alliage est rapide pour des concentrations en chrome inférieures à 17,7 %.

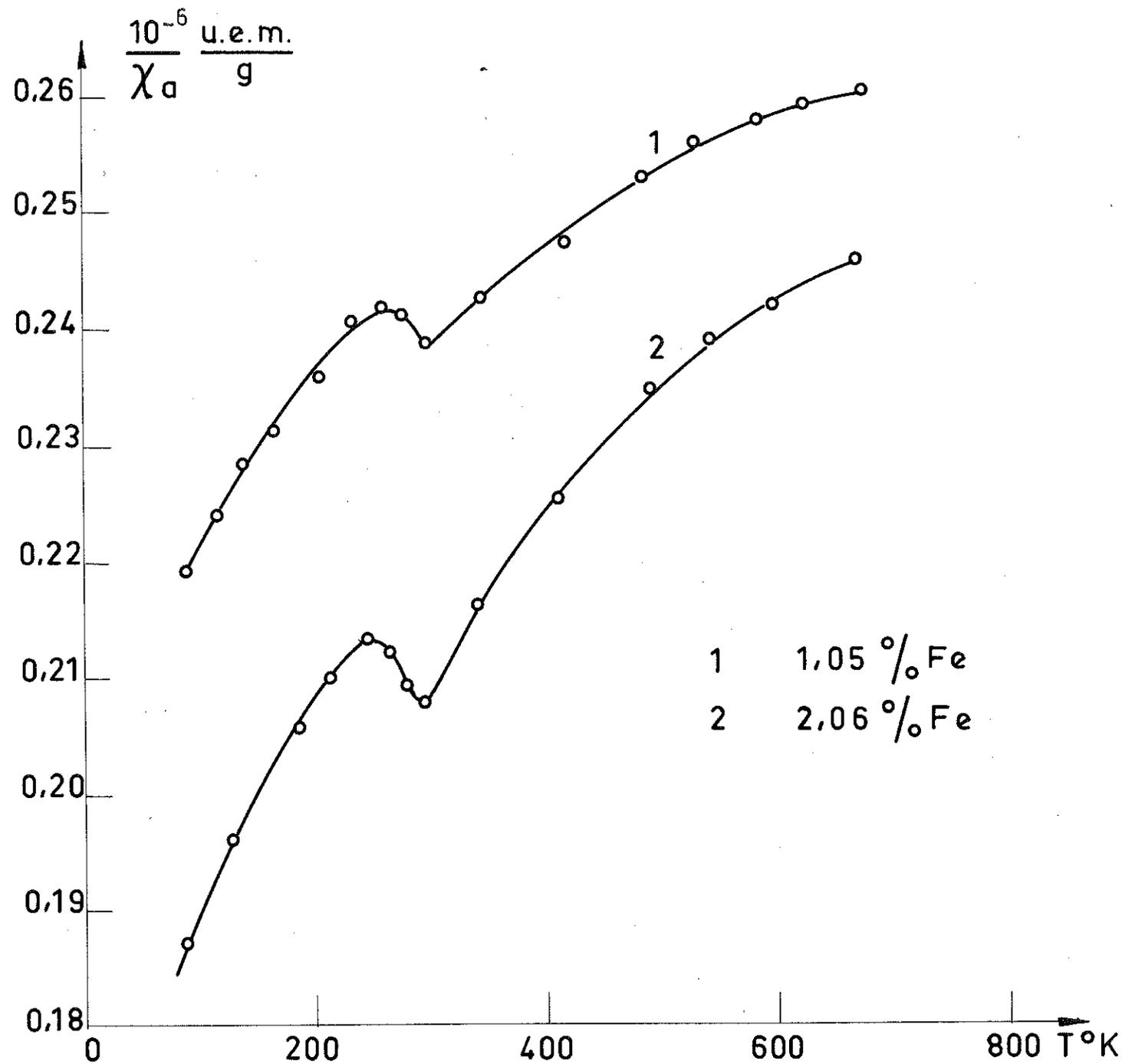
La température du point de Curie ferromagnétique décroît également lorsque l'on augmente la concentration en chrome.

b) - Alliages à faibles concentrations en fer.

Pour des concentrations atomiques en fer inférieures à 18 %, ces alliages ne sont pas ferromagnétiques même à la température de l'hélium liquide [6]. Néanmoins leurs courbes d'aimantations isothermes présentent une concavité orientée vers l'axe des champs, dès lors que ceux-ci atteignent des valeurs voisines de 20 000 oersteds. Il n'a été observé aucune aimantation rémanente à  $4,2^\circ K$ .

M.M. NEWMANN et K.W.H. STEVENS [7] d'une part et, T. SUZUKI et H. TAKAKI [8] d'autre part, ont effectué des mesures de susceptibilité paramagnétique sur des alliages dont les concentrations atomiques en fer sont inférieures à 5,8 %. Les premiers entre la température de l'azote liquide et  $700^\circ K$ , les seconds entre  $100^\circ K$  et l'ambiante (Figures n° 2 et n° 3). Ils ont mis en évidence une anomalie de susceptibilité entre  $250^\circ K$  et  $300^\circ K$ .

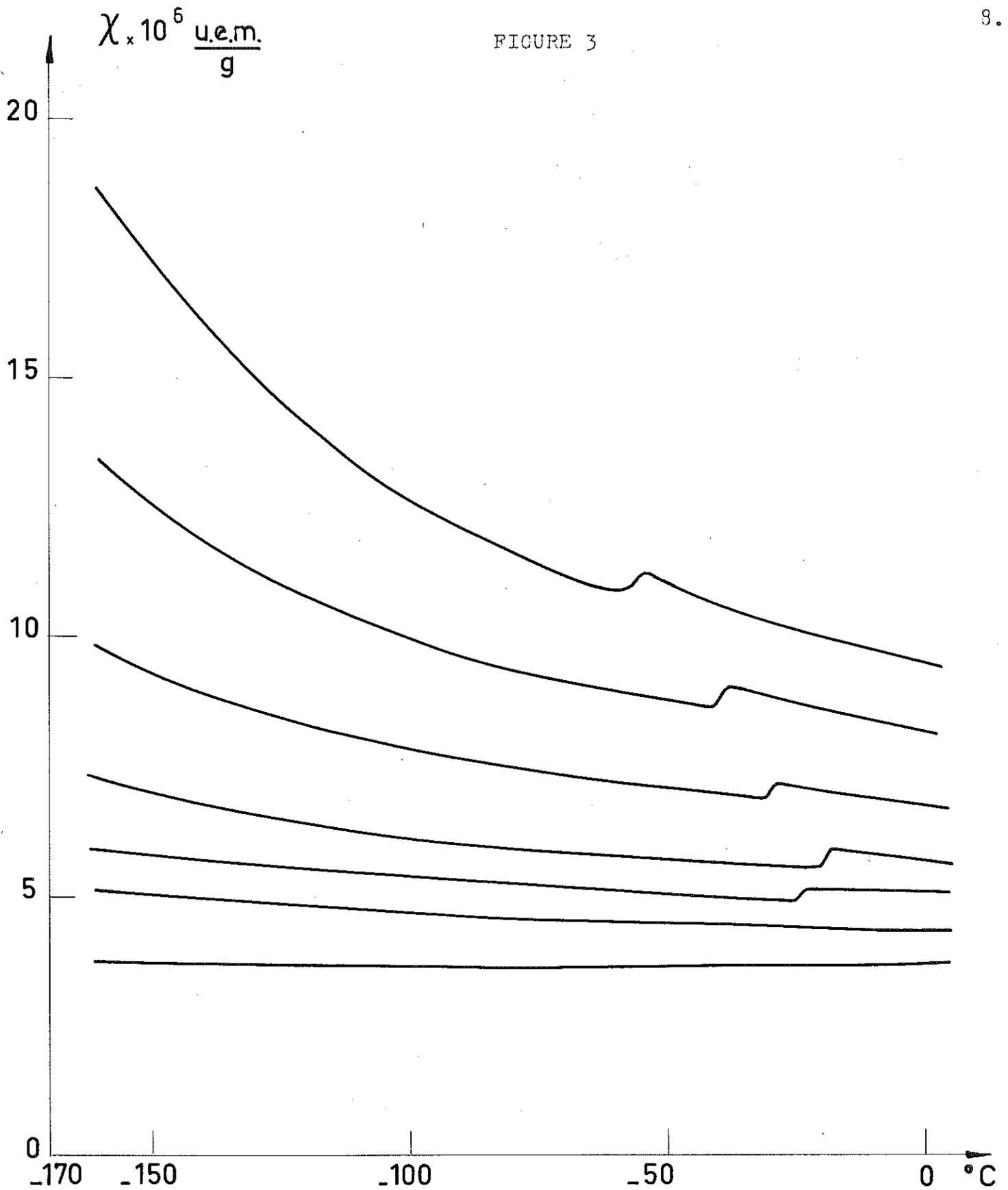
La résistivité et le coefficient de dilatation thermique étudiés par MM. NEWMANN et K.W.H. STEVENS présentent également des anomalies pour des intervalles de température voisins de ceux indiqués précédemment.



1 1,05 % Fe  
 2 2,06 % Fe

Courbes de  $\frac{1}{\chi_a}$  des alliages en fonction de la température ( M.M. Newmann et Stevens )

FIGURE 3



Susceptibilités des alliages Cr-Fe

(Mesures de M.M. Suzuki et Takaki)

### I.2.3 - Mesure de champ interne.

N. BLUM et L. GRODZINS [9] ont évalué par effet Mössbauer le champ interne sur le noyau de fer existant dans l'alliage  $\text{Cr}_{99,5}\text{-Fe}_{0,5}$  contenant 0,5 % d'atome de  $\text{Fe}^{57}$ . L'expérience a été faite à 5°K en appliquant un champ extérieur de 66 KOe.

La grandeur du champ interne est obtenue en mesurant le couplage hyperfin entre le spin nucléaire  $I_N$  du  $\text{Fe}^{57}$  et le champ résultant  $H_{\text{nucléaire}}$  au niveau du noyau. En l'absence de champ magnétique extérieur, le spin nucléaire  $I_N$  du  $\text{Fe}^{57}$  est soumis à l'action d'un champ interne  $H_i$  dû au couplage magnétique. Les niveaux d'énergie se décomposent sous l'action de  $H_i$  en six niveaux -deux pour l'état fondamental  $I_N = \frac{1}{2}$  et quatre pour l'état excité  $I_N = \frac{3}{2}$ - donnant lieu à six raies d'absorption.

L'expérience montre que pour l'alliage contenant 0,5 %  $\text{Fe}^{57}$  le spectre Mossbauer ne se décompose pas en six raies à 5°K.  $H_i$  a été évalué à 35 KOe, ce qui est faible pour un champ interne.

Nous pouvons en déduire que le couplage magnétique entre les atomes de fer et de chrome est très faible.

#### I.2.4 - Etude du chrome pur par diffraction de neutrons.

Les résultats de l'étude par diffraction neutronique du chrome à l'état pur [10, 11, 12], montrent qu'au dessous de 38°C, le chrome possède un ordre antiferromagnétique.

Le diagramme de diffraction neutronique obtenu par G. SHIRANE et W.J. TAKEI est cohérent avec l'hypothèse d'une modulation sinusoïdale de l'amplitude des moments magnétiques. Ces moments sont soit parallèles, soit perpendiculaires au vecteur de propagation de l'onde selon que la température est inférieure ou supérieure à 121°K.

Les études entreprises parallèlement par G.E. BACON et G. DE VRIES [11, 13] ont montré que si l'on introduit comme impuretés, dans le chrome pur, des métaux de transition, la structure antiferromagnétique change considérablement. Il n'existe alors aucune température de transition au-dessus de 90°K pour les alliages  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{99,5}$  et  $\text{Ni}_{0,16}\text{Cr}_{99,84}$ .

#### I.2.5 - Influence des traitements thermiques.

Il faut signaler également que les propriétés magnétiques et les autres propriétés physiques des alliages Cr-Fe sont très sensibles aux traitements thermiques [14]. L'aimantation à saturation et la température de Curie de ces alliages dépendent des temps de recuit. On pense que les traitements thermiques favorisent la ségrégation des atomes de fer.

### I.2.6 - Mesures des chaleurs spécifiques.

C.H. CHENG, C.T. WEI et P.A. BECK ont mesuré les chaleurs spécifiques aux basses températures des alliages Cr-Fe de concentrations atomiques en fer variant entre 2,5 et 20 % [15, 16]. La loi de variation de  $C_p$  avec la température s'écrit :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (2)$$

La chaleur spécifique aux basses températures dépend de la concentration en fer. On observe un maximum très accentué du coefficient  $\gamma$  pour une concentration en fer voisine de 20 %. Cet accroissement de la chaleur spécifique serait dû d'après MARSHALL [17] à une contribution d'origine magnétique. De plus, au-dessous de 3°K, la chaleur spécifique des alliages à 2,5 et 20 % n'obéit plus à la formule (2). Cela suggère l'existence d'amas magnétiques dans ces alliages qui apportent une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique [18, 19].

### I.3 - DOMAINE D'ETUDE ET DETAILS EXPERIMENTAUX.

#### I.3.1 - Domaine d'étude.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de ces alliages pour des concentrations atomiques en fer variant entre 1 et 15 %. Nous savons que ces alliages ne sont pas ferromagnétiques à 4,2°K. Les mesures sont faites dans une gamme étendue de températures comprises entre 0,05°K et 600°K.

### I.3.2 - Préparation des alliages.

Les alliages ont été préparés au CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES de GRENOBLE, dans le Laboratoire de Métallurgie, à l'aide d'un four à arc, sous atmosphère d'argon, et à partir :

- . de chrome à 99,999 %
- . de fer à 99,9 %

Le chrome pur provient de deux laboratoires différents : l'un nous a été fourni par Johnson Matthey et l'autre par le National Research Institute for Metal au Japon. Nous les désignerons respectivement Cr<sub>I</sub> et Cr<sub>II</sub>.

Les échantillons placés dans des tubes de silice ont été homogénéisés par un recuit sous vide de trois jours, à une température de 1180°C, puis trempés à l'eau.

Chaque échantillon a été taillé sous la forme d'un cylindre de 12 mm de long et de 2 mm de diamètre.

Nous indiquons dans le tableau n° I les concentrations des différents alliages après analyse chimique.

### I.3.3 - Méthodes expérimentales de mesure.

Nous avons effectué des mesures d'aimantations et de susceptibilités paramagnétiques.

TABLEAU N° I

Numéro de l'alliage	Concentration nominale	Chrome utilisé	Concentration atomique en %	
			Fe	Cr
I	Fe <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,99</sub>	Cr <sub>II</sub>	1,02	98,98
2	Fe <sub>0,035</sub> Cr <sub>0,965</sub>	Cr <sub>I</sub>	3,46	96,54
3	Fe <sub>0,05</sub> Cr <sub>0,95</sub>	Cr <sub>I</sub>	4,65	95,35
4	Fe <sub>0,065</sub> Cr <sub>0,935</sub>	Cr <sub>I</sub>	6,05	93,95
5	Fe <sub>0,1</sub> Cr <sub>0,90</sub>	Cr <sub>II</sub>	9,05	90,95
6	Fe <sub>0,15</sub> Cr <sub>0,85</sub>	Cr <sub>I</sub>	15,20	84,80

a) - Mesure de la susceptibilité.

Notre travail a consisté tout particulièrement à déterminer la susceptibilité  $\chi$  d'alliages de concentrations en fer comprises entre 1,02 % et 6,05 %, pour des températures variant entre 2°K et 600°K, et dans un champ de l'ordre de 9 000 oersteds.

Ces mesures ont été effectuées au moyen d'une balance de translation [20, 21].

Nous rappellerons brièvement le principe de cette méthode de mesure :

un corps de susceptibilité paramagnétique  $\chi$ , placé dans un champ magnétique  $H$ , possédant un gradient  $\frac{\partial H}{\partial x}$  dans une direction  $x$  donnée, est soumis à une force ayant pour valeur, par unité de masse :

$$F_x = \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (3)$$

Si  $F_1$  est la force qui s'exerce sur une substance étalon de susceptibilité connue  $\chi_1$ ,  $F_2$  la force qui s'exerce sur la substance de susceptibilité  $\chi_2$  à déterminer, nous avons :

$$F_1 = \chi_1 \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (4)$$

$$F_2 = \chi_2 \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (5)$$

Des relations (3) et (4), nous tirons la relation suivante :

$$\chi_2 = \chi_1 \cdot \frac{F_2}{F_1} \quad (6)$$

La mesure de  $\chi_2$  revient donc à une mesure des forces  $F_1$  et  $F_2$ .

On utilise pour cela une méthode de zéro. L'équipage mobile de la balance se déplace après application du champ H. On le ramène à sa position initiale, grâce à la méthode classique de compensation électromagnétique : la "bobine de compensation", solidaire de l'équipage mobile coulisse dans l'entrefer d'un aimant permanent. On mesure le "courant de compensation" par la différence de potentiel qu'il crée aux bornes d'une résistance étalon.

La sensibilité de la balance permet de noter des variations  $\Delta\chi$  de la susceptibilité de l'ordre de  $10^{-8}$  u.é.m. Dans des conditions normales de mesure, la précision sur la susceptibilité est de  $\frac{2}{1000}$  ; elle peut être inférieure dans le cas de corps faiblement magnétiques.

b) - Mesure d'aimantation.

Y. ISHIKAWA et R. TOURNIER ont étudié la variation de l'aimantation en fonction du champ, des alliages de concentrations en fer supérieures ou égales à 5 %.

Les mesures d'aimantation sont faites à l'aide de deux installations différentes selon que l'on opère à des températures supérieures ou inférieures à  $4,2^\circ\text{K}$ . Aux températures

comprises entre  $4,2^{\circ}\text{K}$  et l'ambiante, les mesures sont faites par extraction axiale de l'échantillon du centre de l'entrefer d'un électroaimant qui peut fournir des champs de l'ordre de 20 000 oersteds.

Les mesures d'aimantation à des températures inférieures à  $4,2^{\circ}\text{K}$  sont faites par extraction de l'échantillon du centre d'une bobine sans fer pouvant fournir des champs atteignant 25 000 oersteds. Au cours du déplacement de l'échantillon, le champ qui lui est appliqué ne varie pas de plus de 2,5 %. Au-dessous de  $1^{\circ}\text{K}$ , l'échantillon est refroidi en permanence par un sel paramagnétique ayant subi une désaimantation adiabatique [22].

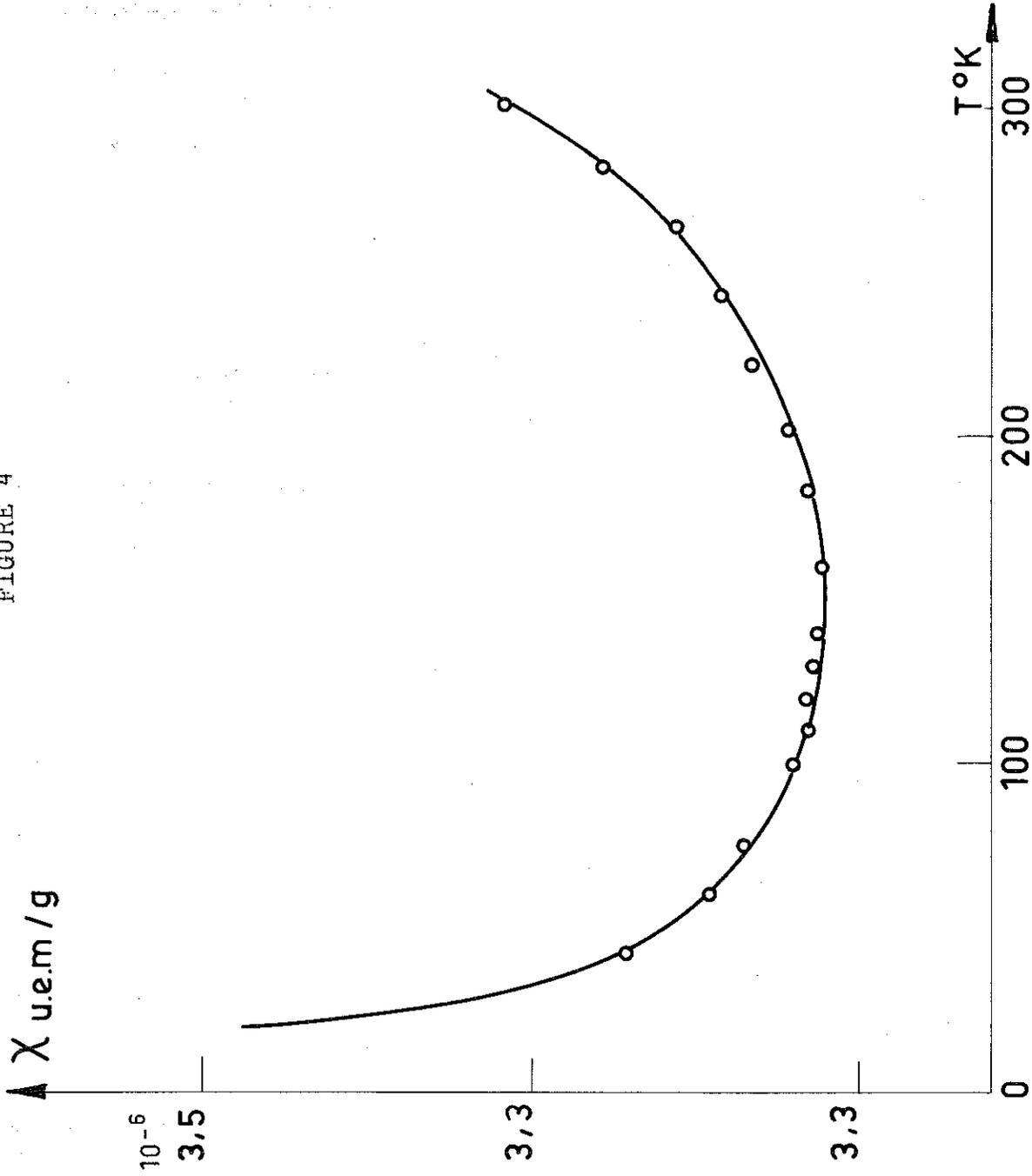
## . CHAPITRE II .

RESULTATS EXPERIMENTAUXII.1 - MESURES DE SUSCEPTIBILITES.

La figure n° 4 représente la variation de la susceptibilité magnétique du chrome pur ( $Cr_{II}$ ) en fonction de la température, entre la température ambiante et celle de l'hydrogène liquide. A  $300^{\circ}K$ , la susceptibilité a une valeur égale à  $3,42 \cdot 10^{-6}$  u.é.m/g, résultat inférieur à celui obtenu par M.M. NEWMANN et K.W.H. STEVENS. Toutefois, nous devons signaler que la susceptibilité semble dépendre très fortement de la quantité d'oxygène adsorbé dans le métal. Elle croît de  $3,42 \cdot 10^{-6}$  u.é.m/g à  $3,77 \cdot 10^{-6}$  u.é.m/g lorsque l'on recuit l'échantillon pendant 48 heures sous hydrogène très pur, à une température de  $1000^{\circ}C$ , ce qui correspond à une variation d'environ 10 %.

La rapide augmentation de la susceptibilité aux basses températures est due vraisemblablement à l'effet des impuretés.

FIGURE 4



Susceptibilité du Chrome en fonction  
de la température

Notre intérêt se porte sur les propriétés magnétiques du fer contenu dans les différents alliages. De ce fait, nous avons, à partir de nos mesures, cherché à évaluer la contribution à la susceptibilité due aux atomes de fer [23].

Soit  $\chi_{Fe}$  la susceptibilité rapportée à un gramme de fer contenu dans l'alliage. Appelons  $\chi_a$  la susceptibilité d'un gramme d'alliage et  $\chi_o$  la susceptibilité due à la matrice de chrome dans ce gramme d'alliage. La contribution à la susceptibilité des atomes de fer dans cette masse d'alliage considérée se déduit de  $\chi_a$  en retranchant de celle-ci la quantité  $\chi_o$ . Il nous est difficile de calculer cette dernière puisqu'elle varie en fonction de la température et de la concentration. En première approximation, nous avons considéré qu'elle était indépendante de la température et égale au produit de la concentration pondérale en chrome par la susceptibilité du chrome pur, prise égale à  $3,6 \cdot 10^{-6}$  u.é.m/g.

Nous avons donc :

$$\chi_{Fe} = \frac{\chi_a - \chi_o}{c} = \frac{\chi_a - (1-c) \chi_{Cr}}{c} \quad (7)$$

où  $c$  est la concentration pondérale en fer.

L'erreur commise sur  $\chi_o$  ne modifie pas essentiellement les conclusions de notre étude : en effet, à l'exception de l'alliage à 1,02 % d'atomes de fer, les susceptibilités sont grandes vis à vis de  $\chi_o$  ; elles atteignent aux basses

températures des valeurs supérieures à  $10 \cdot 10^{-6}$  u.é.m/g et une incertitude de  $0,1 \cdot 10^{-6}$  sur  $\chi_0$  conduit à une erreur de l'ordre de 2 % sur  $\chi_{Fe}$ .

Les variations thermiques de  $\frac{1}{\chi_a - \chi_0}$  sont représentées sur la figure n° 5. Elles correspondent aux alliages dont les concentrations atomiques en fer varient entre 1 % et 10 %. Les courbes indiquent la présence d'une anomalie magnétique au-dessous de 300°K. La température caractéristique de cette anomalie décroît légèrement lorsque la concentration en fer augmente. Elle n'est pas détectable dans le cas de l'alliage à 9,05 % d'atomes de fer. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par M.M. NEWMANN et K.W.H. STEVENS. Cette anomalie correspond à la température de Néel du chrome dans l'alliage. Les expériences de diffraction neutronique effectuées au CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES de GRENOBLE sur l'échantillon à 4,65 % de fer par G. ROULT et Y. ISHIKAWA l'ont confirmé. [24].

La figure n° 6 montre que pour la position  $|100|$  de la maille chimique une raie magnétique est observée à 4,2°K. L'intensité de cette raie magnétique décroît lorsque la température augmente. A la température ambiante elle a disparu. On ne distingue pas de satellite au voisinage de cette raie, ce qui suggère l'existence d'un antiferromagnétisme de type classique dans le cristal. La valeur du moment magnétique qui donne le meilleur accord entre les intensités observées et les intensités calculées en utilisant le facteur de forme du  $Mn^{2+}$  est de  $0,62 \mu_B$  à 4,2°K. Cette valeur est comparable à celle trouvée par G. SHIRANE et W.J. TAKEI pour le chrome pur ( $0,59 \mu_B$ ).

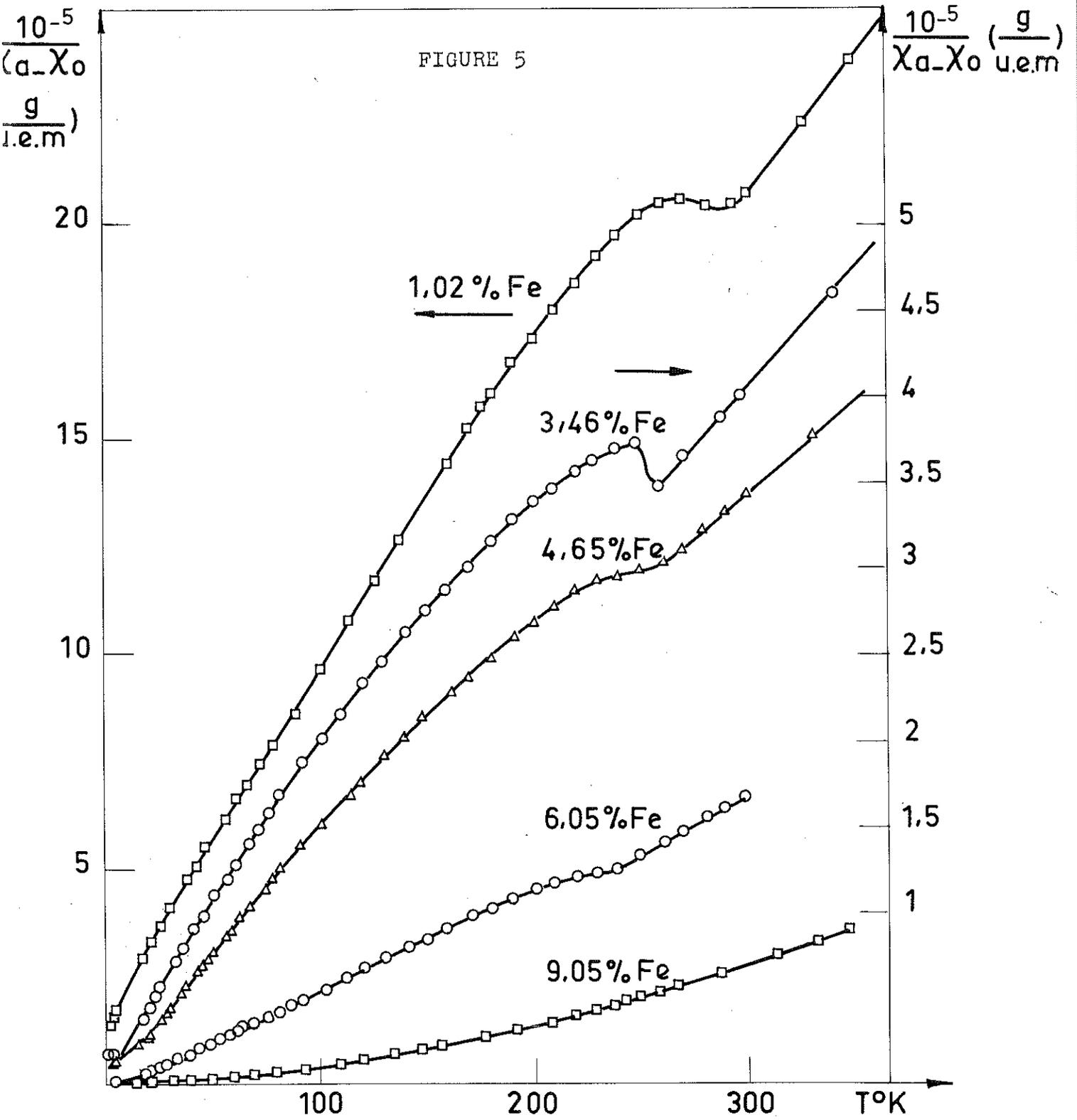


FIGURE 6

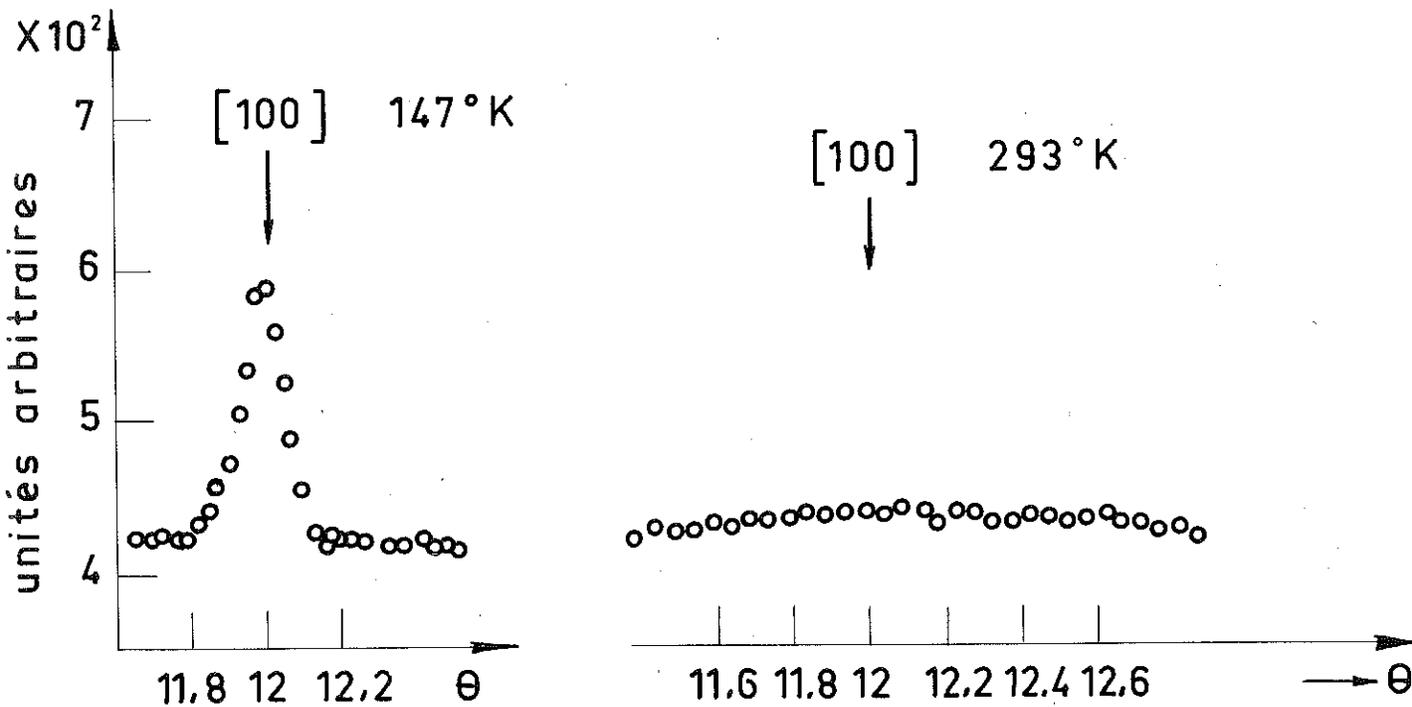
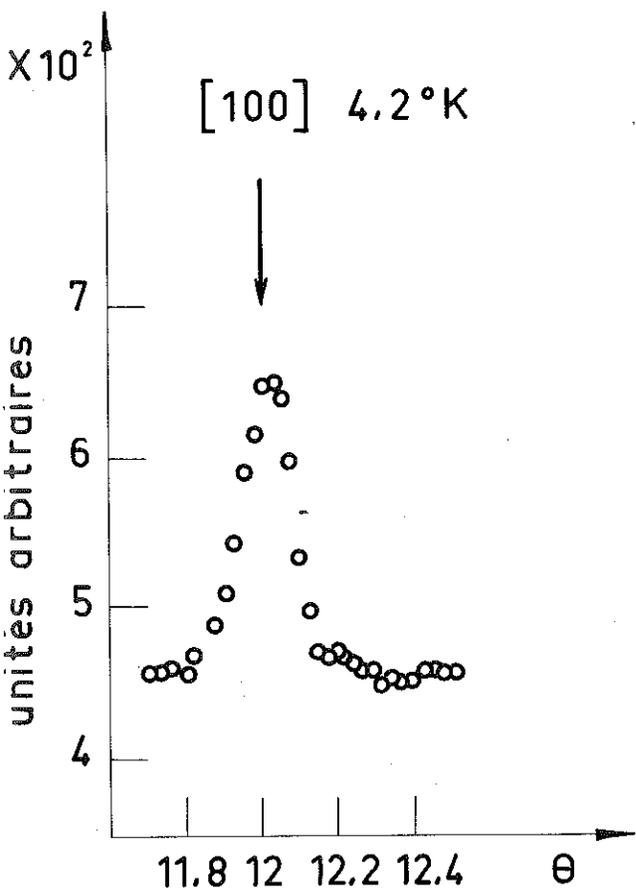


Diagramme de diffraction neutronique sur l'alliage 4.65% Fe-Cr

Pour des températures supérieures à la température de Néel du chrome, et pour une concentration inférieure à 9,05 %, les susceptibilités  $\chi_{\text{Fe}}$  obéissent à une loi de Curie-Weiss. On en déduit un moment effectif par atome de fer  $\mu_{\text{eff}}(h)$  (figure n° 7, courbe 1), sensiblement constant et de l'ordre de 2,83, soit un moment de spin de  $2 \mu_B$ , résultats qui sont également en accord avec ceux trouvés par M.M. NEWMANN et K.W.H. STEVENS.

De ces droites de Curie-Weiss, on déduit également les températures de Curie paramagnétiques, appelées températures de Curie à hautes températures et notées  $\theta_h$ .  $\theta_h$  croît avec la concentration (figure n° 8, courbe 1). La variation est lente si la teneur en fer est très faible. Elle augmente brutalement pour un pourcentage supérieur à 5 %. Nous pouvons interpréter ce résultat en supposant que les phénomènes coopératifs interviennent pour des concentrations supérieures à cette valeur.

Aux températures inférieures à  $100^\circ\text{K}$ , on constate que  $1/\chi_{\text{Fe}}$  varie quasi linéairement en fonction de la température, comme si le moment magnétique du fer présentait un comportement paramagnétique au-dessous du point de Néel du chrome dans l'alliage. Le moment effectif calculé à partir de ces droites  $\mu_{\text{eff}}(b)$  est inférieur à 2,83 pour de faibles concentrations en fer. Il croît très rapidement lorsque la teneur en fer est supérieure à 5 % (figure n° 7, courbe 2). Nous avons vu précédemment que cette augmentation correspondrait à l'existence de phénomènes coopératifs. Nous pensons que ces phénomènes se présentent sous la forme d'une tendance à la ségrégation du fer sous forme d'amas, en accord avec le fait que ces alliages

FIGURE 7

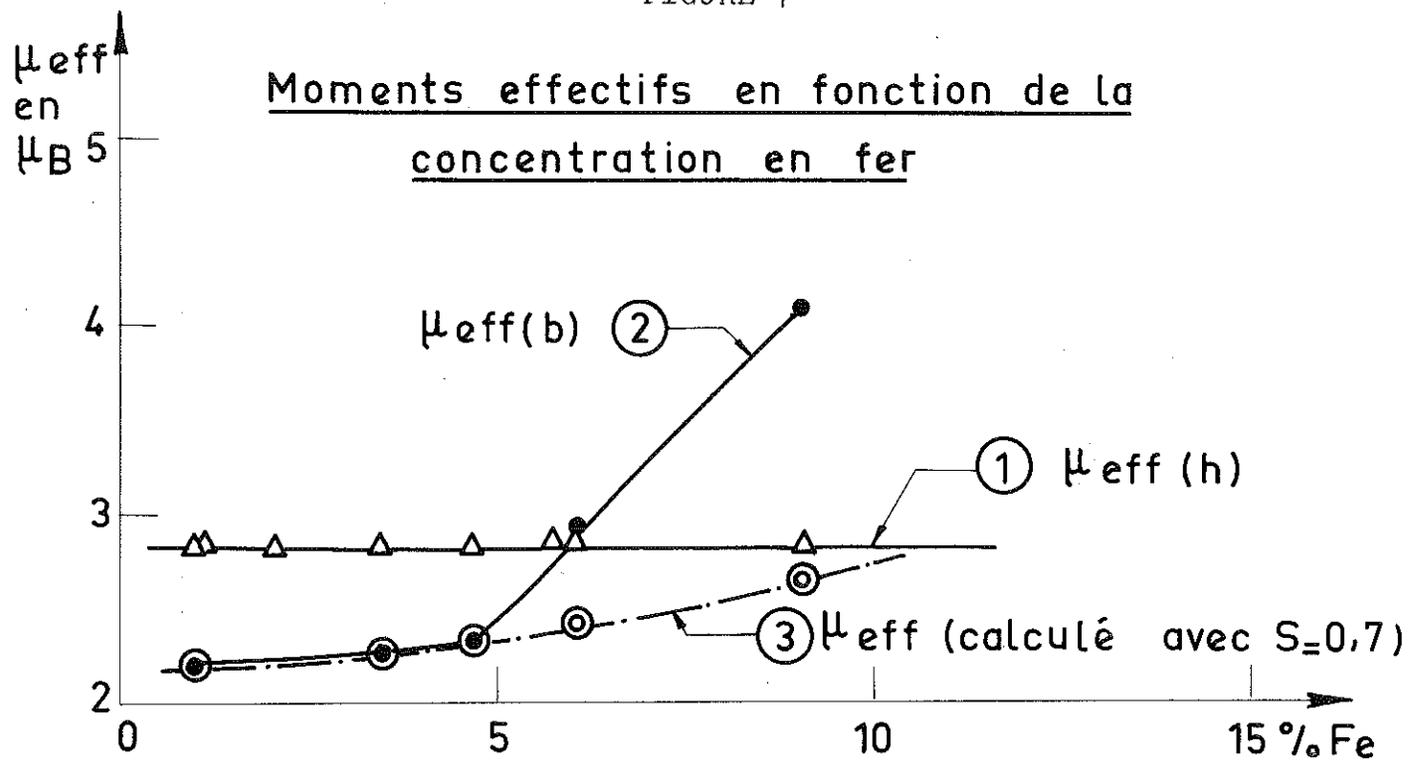
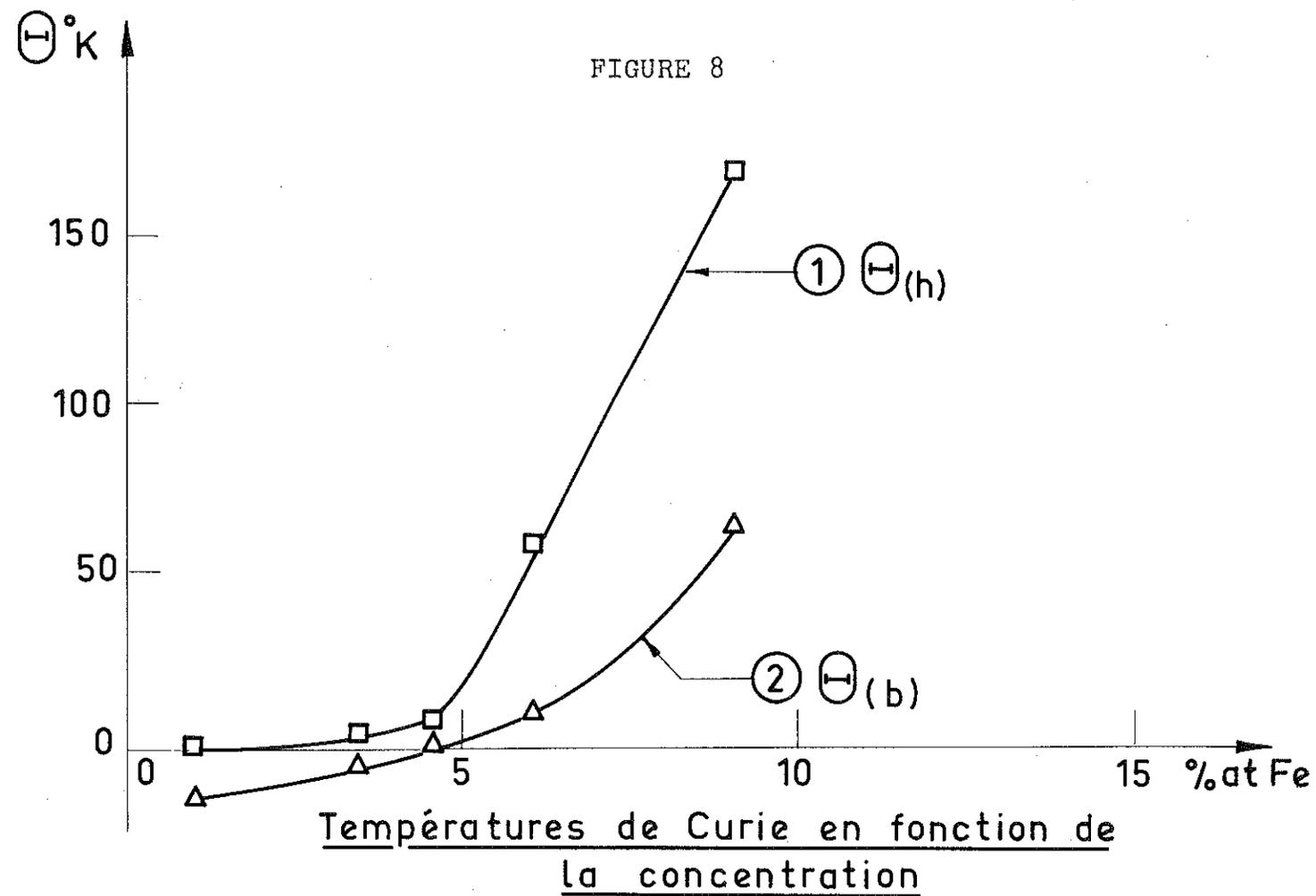


FIGURE 8



sont sensibles aux traitements thermiques. Ces amas deviennent individuellement ferromagnétiques au-dessous de 100°K et présentent dans leur ensemble un comportement superparamagnétique. Dans ce cas l'ordre à courte distance entre atomes de fer proches voisins est prépondérant.

Des droites  $1/\chi_{Fe} = f(T)$  au-dessous de 100°K, on déduit de nouvelles températures de Curie paramagnétiques, appelées températures de Curie à basses températures et notées  $\theta_b$ .  $\theta_b$  croît également en fonction de la concentration (figure n° 8, courbe 2).

Dans l'alliage à 1,02 % de fer, les moments magnétiques des atomes de fer présentent un comportement paramagnétique jusqu'à 2°K. L'interaction entre les atomes de fer et de chrome est donc très faible.

La susceptibilité  $\chi_{Fe}$  de l'alliage à 3,46 % de fer ne suit plus une loi de Curie-Weiss au-dessous de 4°K ; il apparaîtrait donc aux très basses températures un ordre antiferromagnétique des atomes de fer. Dans le cas de l'alliage à 4,65 % de fer,  $1/\chi_{Fe}$  s'écarte progressivement d'une variation linéaire, à partir de 20°K environ. Pour les autres alliages la température de transition correspondant au passage à l'état ordonné n'est pas bien mise en évidence. Des expériences d'effet Mössbauer ont été faites récemment sur des alliages contenant 3 % et 5 % d'atomes de fer [25]. Les résultats montrent que dans l'alliage à 3 % Fe les moments des atomes de fer s'ordonnent au-dessous de 4°K. Dans l'alliage à 5 % Fe, ces moments s'ordonnent entre 20°K et 4°K. Cela est en accord avec nos mesures de susceptibilités.

II.2 - MESURES D'AIMANTATION. |26, 27|.

Sur les figures n° 9, 10, 11 et 12 sont représentées les variations de l'aimantation en fonction du champ, à différentes températures, correspondant successivement aux alliages à 4,65 %, 6,05 %, 9,05 % et 15,2 % d'atomes de fer.

On constate que la courbe d'aimantation en fonction du champ s'incurve au-dessous d'une température donnée qui dépend de l'alliage considéré. Cette température est une fonction croissante de la concentration en fer.

On remarque pour tous ces alliages, que dans les champs forts, les aimantations observées à 4,2°K sont peu différentes de celles observées à 0,05°K ; elles ne sont pas saturées dans 25 kOe à une température de 0,05°K.

Dans le cas des alliages à 9,05 % et 15,2 % de fer, on note l'apparition d'une aimantation rémanente isotherme  $\sigma_R$  au-dessous de 4°K.

Les alliages à 4,65 % et 6,05 % de fer ne présentent pas d'A.R.I. mesurable même refroidis à 0,05°K. La variation de l'A.R.I. en fonction de la température dans le cas de l'alliage à 15,2% est représentée sur la figure n° 13. On remarque que  $\sigma_R$  croît linéairement au-dessous de 2°K, lorsque la température décroît. De plus, cette aimantation rémanente varie linéairement en fonction du logarithme du temps (figure n° 14).

FIGURE 9

4.65 at% Fe - Cr

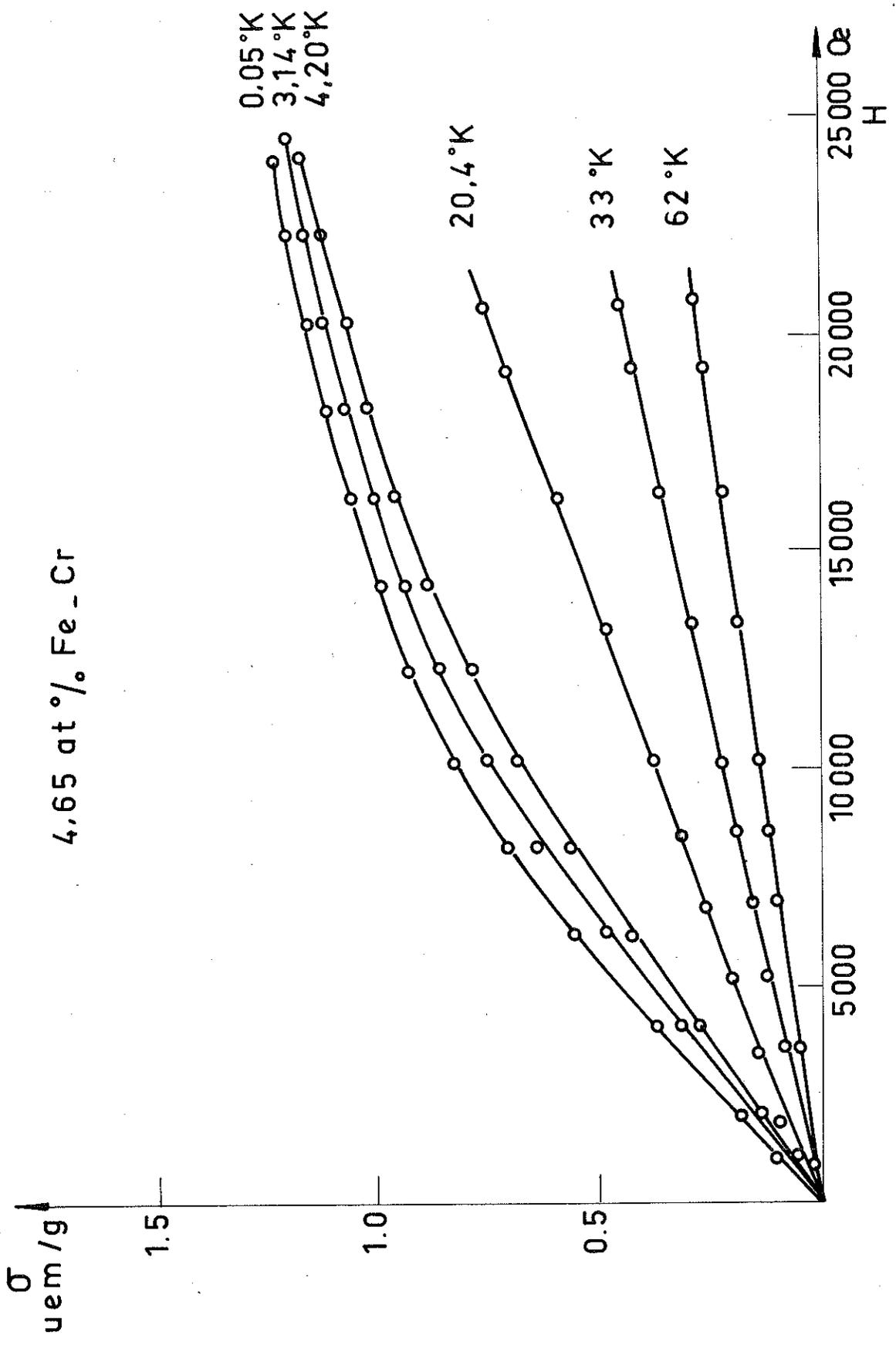


FIGURE 10

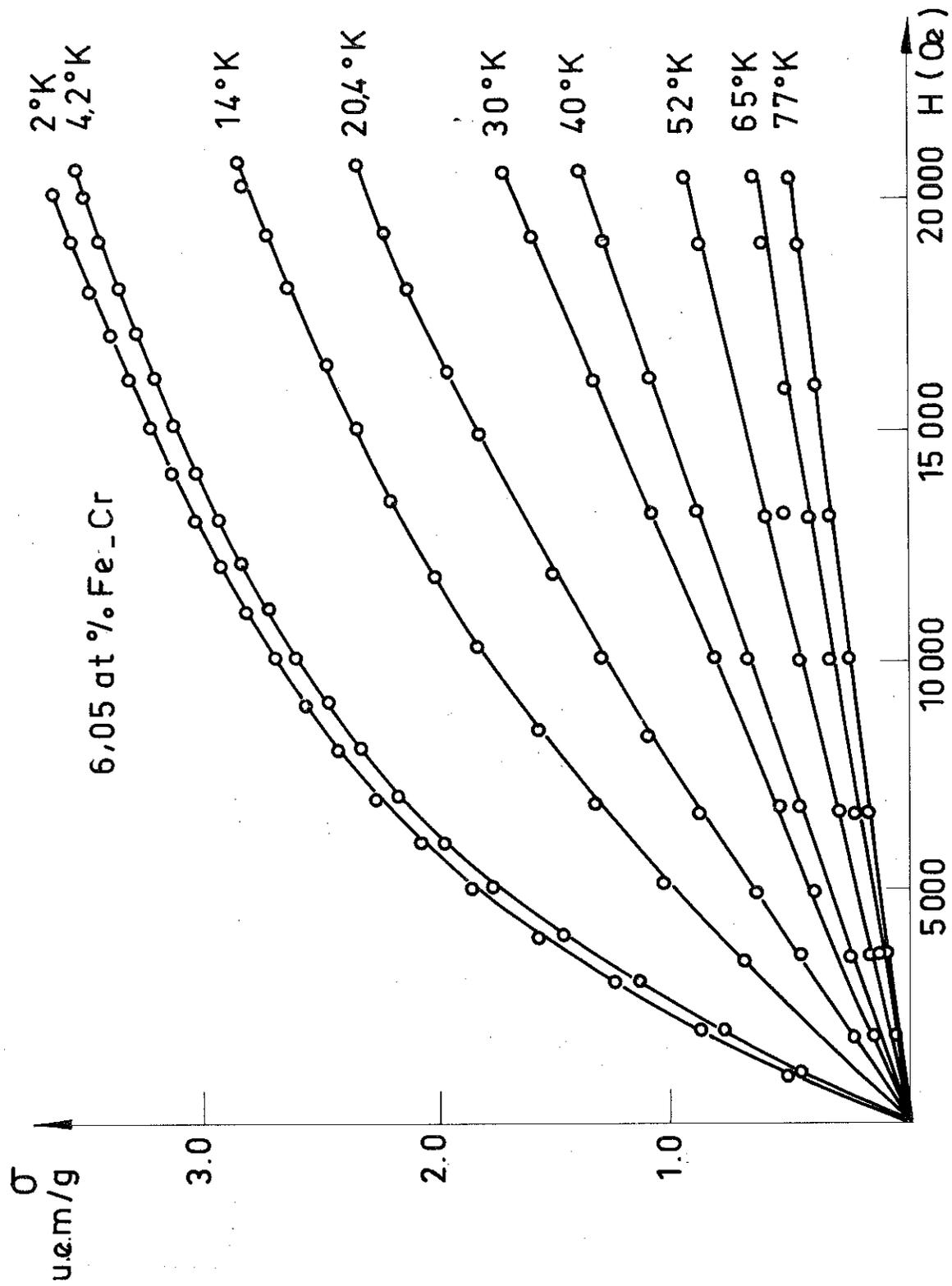
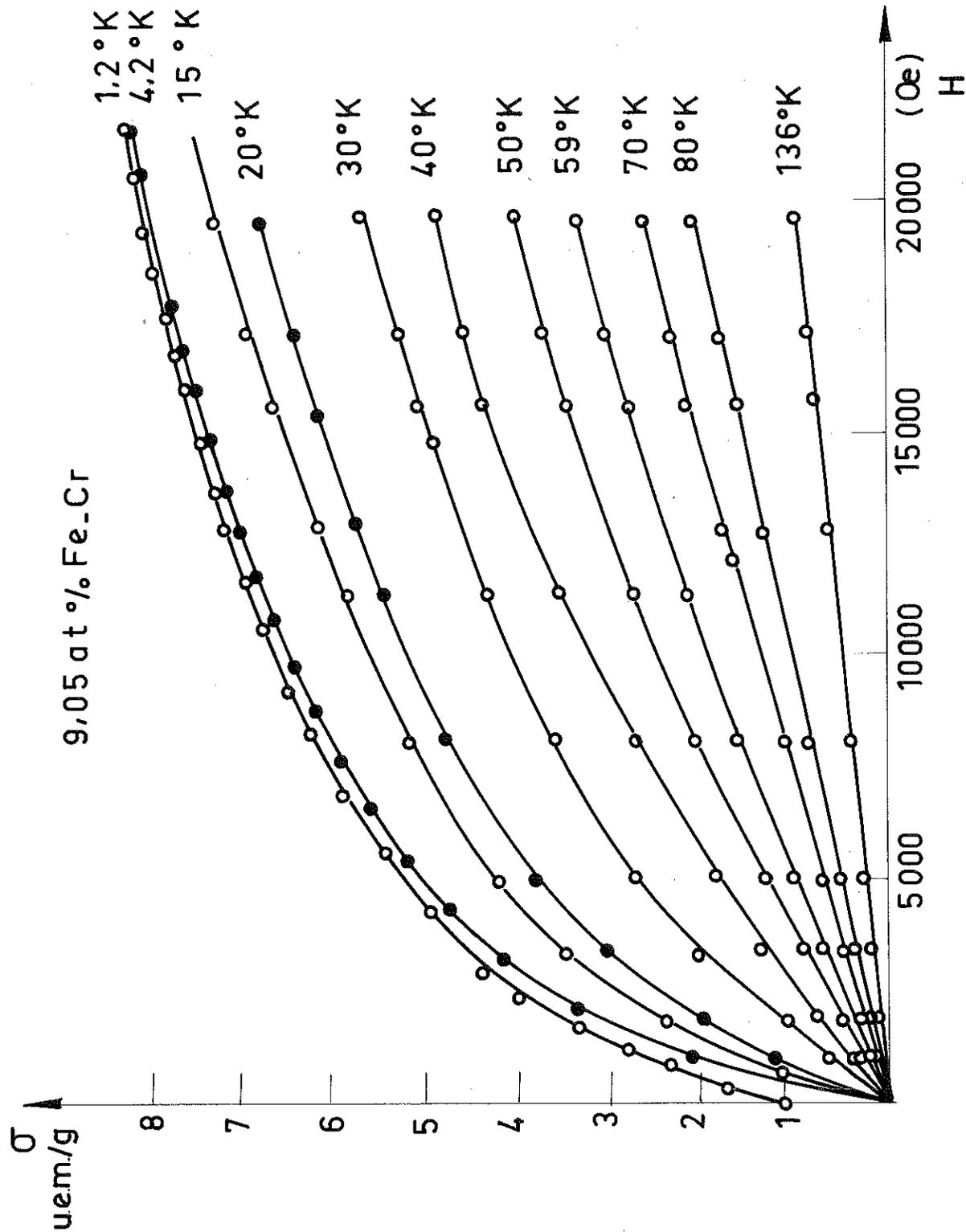


FIGURE II



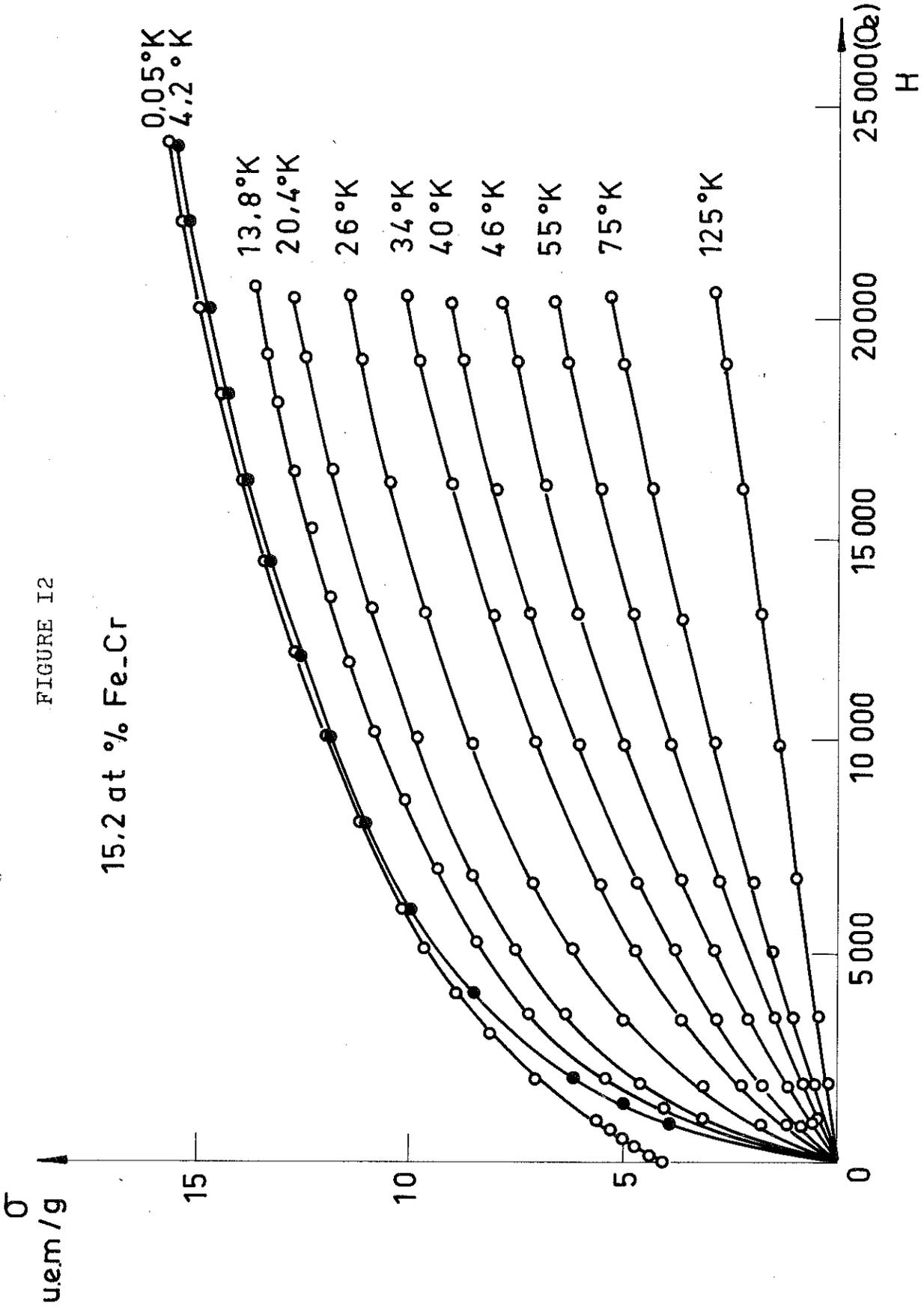
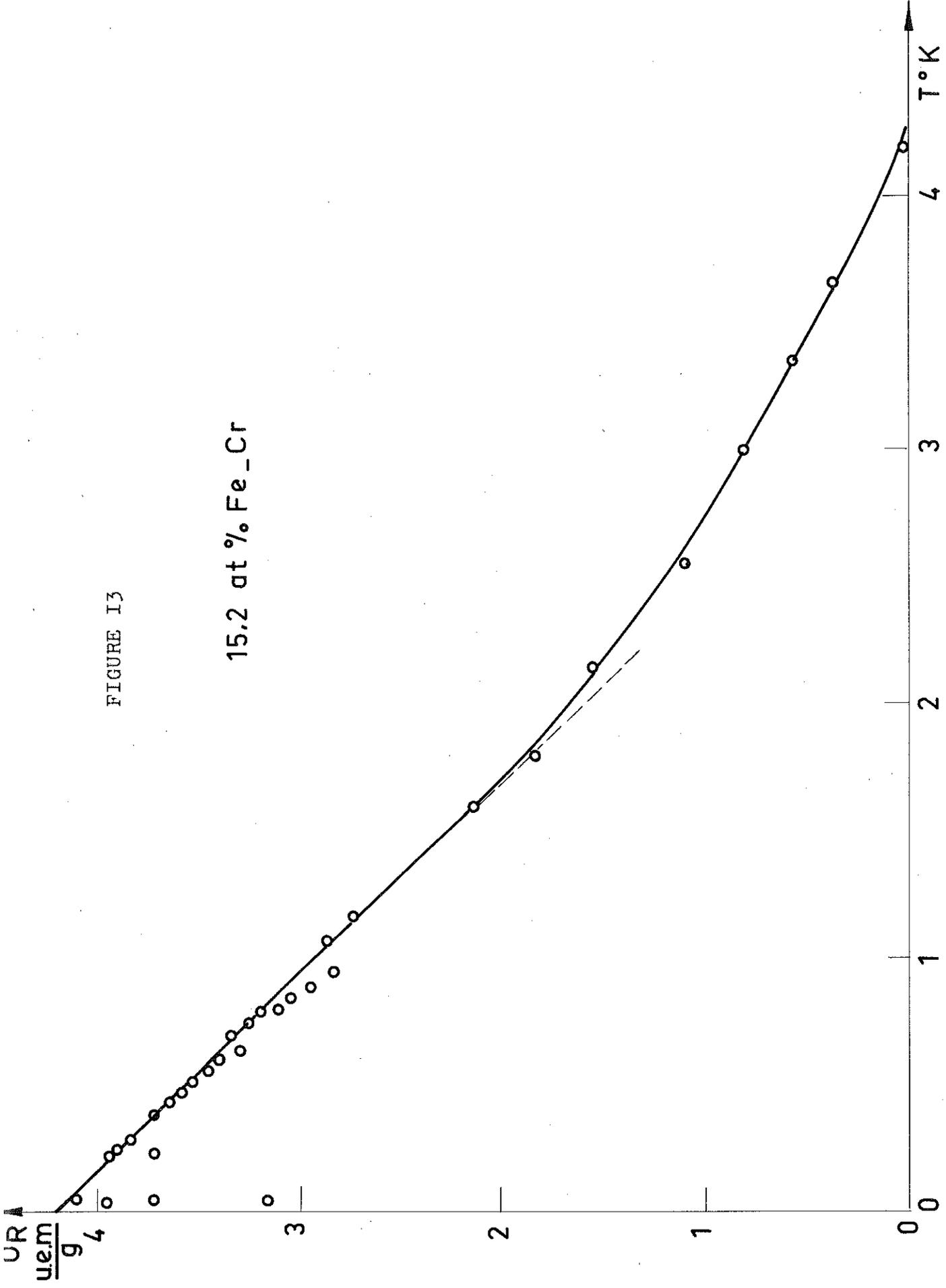


FIGURE I3

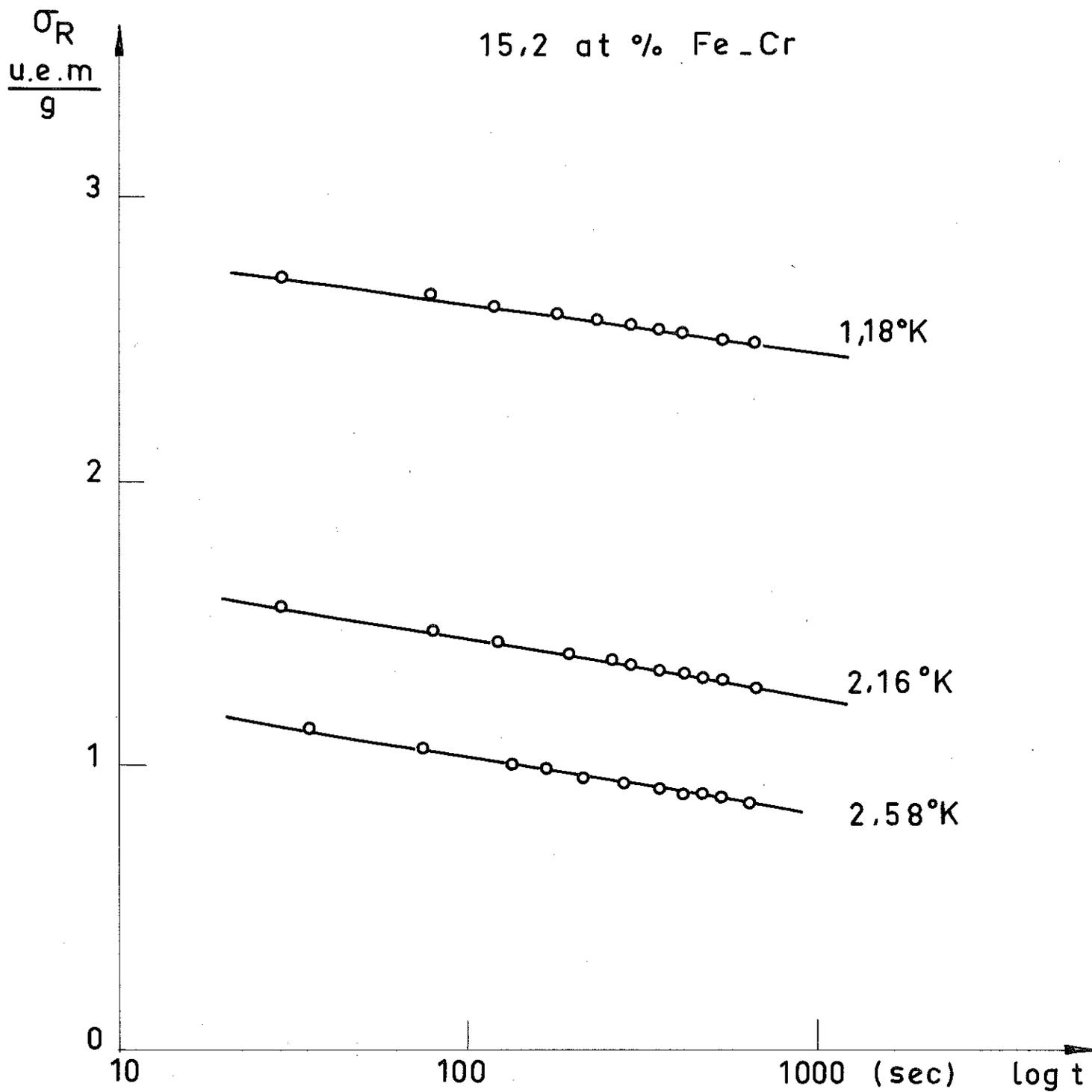
15.2 at % Fe\_Cr



Variation de l'aimantation rémanente en  
fonction de la température

FIGURE I4

Variation de l'aimantation rémanente  
en fonction du logarithme du temps



La valeur extrapolée de  $\sigma_R$  au zéro absolu, en ce qui concerne cet alliage est de 4,25 u.é.m/g.

On a étudié l'hystérésis de l'aimantation rémanente sur cet échantillon, à 1,2°K et 0,06°K. On part de l'aimantation  $\sigma_R$  obtenue après saturation dans un champ de 25 000 oersteds. On applique un champ inverse, on coupe ensuite ce champ et on mesure la nouvelle valeur de  $\sigma_R$ . Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures n° 15, et 16. Ces figures montrent que pour les deux températures où l'on a opéré, l'aimantation rémanente est saturée lorsque l'on applique un champ de 10 000 oersteds.

On remarque que  $\sigma_R$  s'annule pour des champs inverses de l'ordre de 2 000 oersteds. On peut donc considérer que la valeur de  $\sigma_R$  extrapolée au zéro absolu est très voisine de l'aimantation rémanente maximale, puisque le champ appliqué de 25 kOe qui la définit est dix fois supérieur au champ nécessaire pour l'annuler.

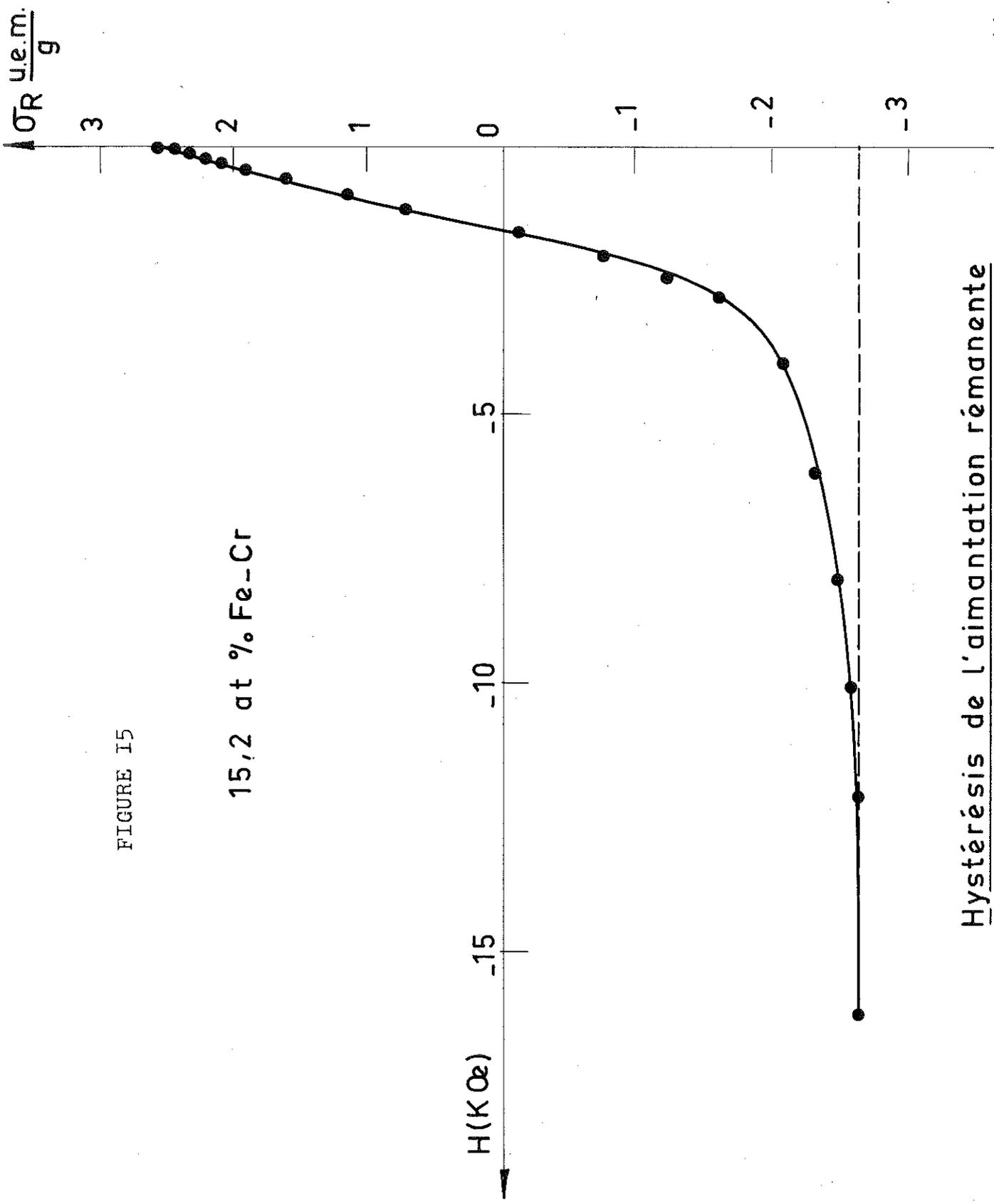
Il est intéressant de noter que le cycle d'hystérésis de  $\sigma_R$  à 0,06°K présente des discontinuités. Ce type de discontinuité se retrouve également lorsque l'on étudie l'hystérésis de l'aimantation à 0,05°K de l'alliage à 15,2 % d'atome de fer (figure n° 17).

Les échantillons à 6,05 % et 9,05 % d'atomes de fer ont été refroidis depuis la température ambiante jusqu'à 1,2°K sous un champ de 12 000 oersteds. En ce qui concerne l'échantillon à 6,05 %, il n'est pas apparu d'aimantation thermorémanente ; quant à celui à 9,05 %, il n'y a pas de différence entre l'A.T.R. observée et la valeur de l'A.R.I. à 1,2°K.

L'A.T.R. et l'A.R.I. ont donc une origine identique.

FIGURE I5

15,2 at % Fe-Cr



Hystérisis de l'aimantation rémanente

à  $T = 1,2^{\circ}K$

FIGURE I6

Hystérésis de l'aimantation rémanente

15,2 at% Fe - Cr

$0,06 < T < 0,09$  K

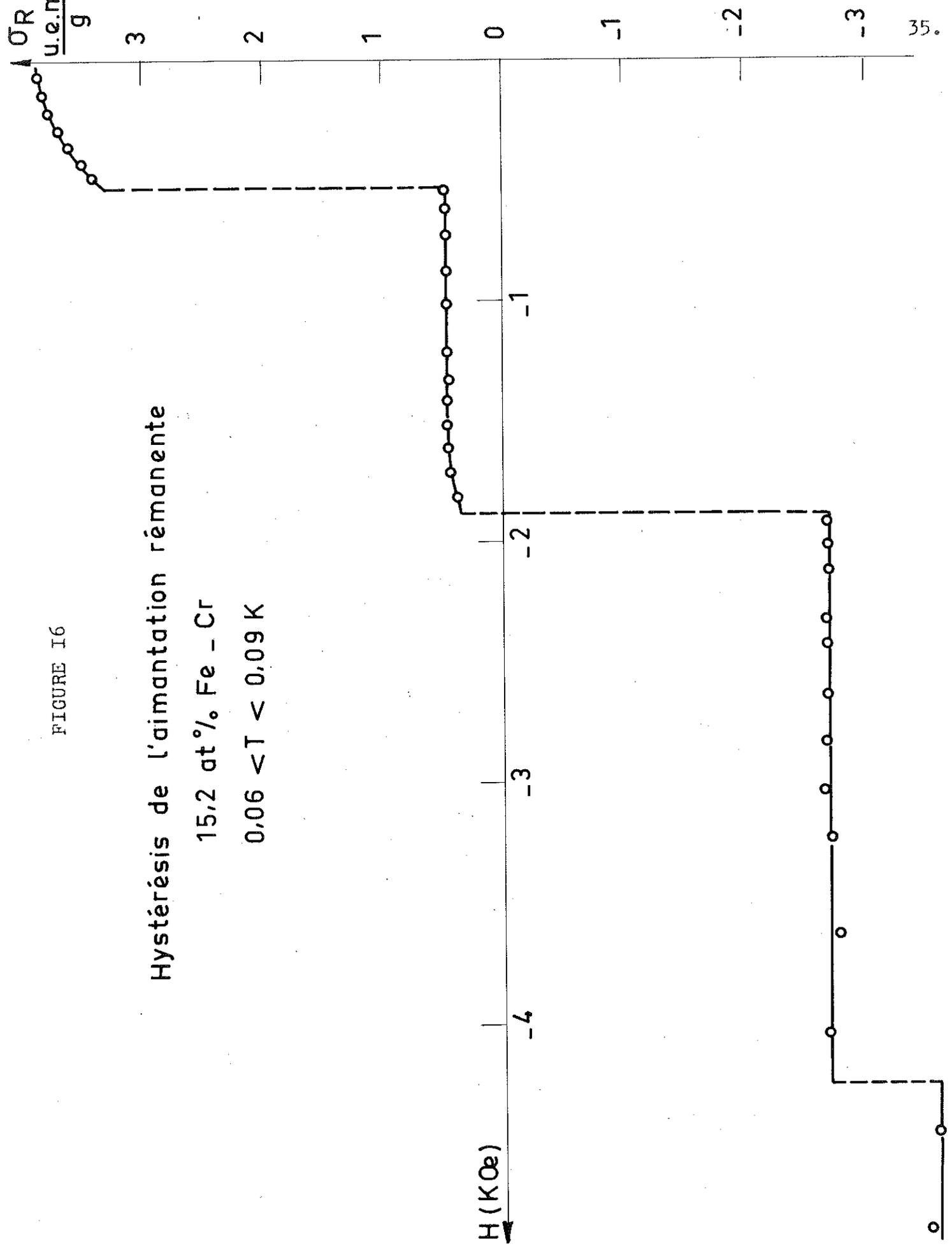
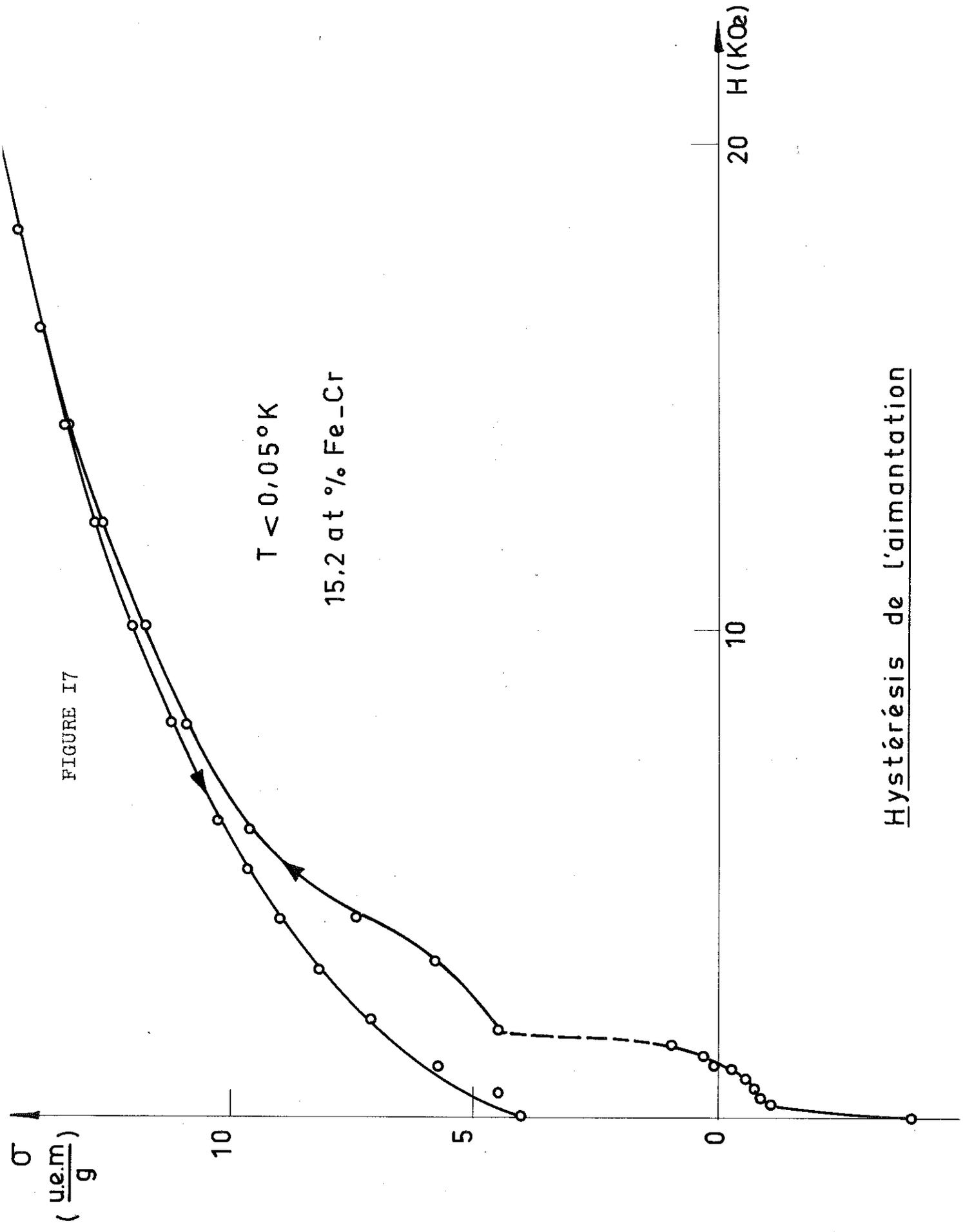


FIGURE I7



Hystérésis de l'aimantation

## . CHAPITRE III .

ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATSIII.1 - ALLURE DES COURBES  $1/\chi_{Fe}$ .

Dans le cas des alliages dilués de fer dans le chrome, W.M. LOMER a cherché à calculer la susceptibilité magnétique du fer [28]. Il suppose que les spins des atomes de fer s'ordonnent antiferromagnétiquement sous l'effet des interactions. Il considère des atomes d'impuretés porteurs de spin  $S = \frac{1}{2}$ , isolés dans une matrice antiferromagnétique. Le calcul est fait dans le cas idéal où les spins des atomes proches voisins de chaque impureté possèdent une direction donnée, et où il existe des forces d'échange d'origine indéterminée qui provoquent une séparation des niveaux d'énergie égale à  $2\Delta$  entre les deux orientations possibles du spin de l'atome d'impureté. Il suppose négligeable l'interaction à longue distance entre les spins des atomes d'impureté et une équipartition de leur population sur les 2 sous-réseaux correspondant aux deux directions possibles de spin.

Soit Z la fonction de partition, la susceptibilité est alors donnée par :

$$\chi = N\alpha^2(kT \text{Log} Z) / \partial H^2$$

avec  $N$  : nombre total de sites des atomes d'impuretés.

$k$  : constante de Boltzmann.

En présence d'un champ magnétique parallèle à la direction des spins, on obtient pour  $\chi$  :

$$\chi_{//} = \frac{N\mu^2}{kT} \cdot \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\Delta}{kT}} \quad (9)$$

pour  $kT \gg \Delta$ , on retrouve la loi de Curie  $\chi_{\text{Curie}} = \frac{N\mu^2}{kT}$  (10)

pour  $kT \ll \Delta$ ,  $\chi_{//} = \frac{4N\mu^2}{kT} \cdot \exp \frac{-2\Delta}{kT}$  (11)

si  $kT$  devient très petit  $\chi_{//} \rightarrow 0$

En présence d'un champ perpendiculaire à l'orientation des spins, on obtient :

$$\chi_{\perp} = \frac{N\mu^2}{\Delta} \text{th} \frac{\Delta}{kT} \quad (12)$$

pour  $kT \gg \Delta$ , on retrouve la loi de Curie

pour  $kT \ll \Delta$ ,  $\chi_{\perp}$  tend vers la valeur  $\frac{N\mu^2}{\Delta}$

ce qui représente une susceptibilité indépendante de la température.

La susceptibilité correspondant à un polycristal sera donnée par :

$$\chi = \frac{2}{3} \chi_{\perp} + \frac{1}{3} \chi_{//} \quad (13)$$

Lorsque  $\frac{\Delta}{kT}$  est petit, la susceptibilité  $\chi$  du polycristal peut être donnée en fonction de  $\frac{N\mu^2}{kT}$ , qui correspond à  $\chi_{\text{Curie}}$  par la relation :

$$\chi = \chi_{\text{Curie}} \left| 1 - \frac{7}{9} \left( \frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right| \quad (14)$$

Dans le cas des alliages Cr-Fe, où les atomes de fer sont considérés comme des impuretés, on obtient :

$$\chi_{\text{Fe}} = \frac{2}{3} \frac{NM_{\text{Fe}}^2}{kT} \text{th} \frac{\Delta E}{kT} + \frac{1}{3} \frac{NM_{\text{Fe}}^2}{kT} \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\Delta E}{kT}} \quad (15)$$

où  $M_{\text{Fe}}$  est le moment localisé du fer et  $\Delta E$  l'énergie d'interaction entre les atomes de chrome et de fer.

L'absence d'une anomalie de chaleur spécifique à la température de Néel du chrome pur est certainement liée au fait que l'on n'a jamais observé de moment localisé du chrome au-dessus de cette température. Tout se passe comme si l'on avait une transition entre un système ordonné de spins semi-localisés et un système désordonné correspondant à un gaz d'électrons dégénérés. Il en résulte qu'au-dessus de la température de Néel  $T_N$  du chrome dans l'alliage, le terme  $\Delta E$  est pratiquement nul. Donc pour des températures supérieures à  $T_N$  la susceptibilité due aux atomes de fer suit une loi de Curie, du moins pour les concentrations en fer inférieures à 5 %. Pour des températures inférieures à  $T_N$ , il apparaît le terme  $\Delta E$  - puisque le chrome possède alors une structure antiferromagnétique - qui oriente les moments des atomes de fer. On suppose que  $\Delta E$  atteint rapidement sa valeur maximum au-dessous de  $T_N$ . Dans ce cas, à  $T_N$  apparaît une baisse de la susceptibilité due au fer correspondant à l'écart entre sa nouvelle valeur donnée par la formule (15) et l'ancienne qui suivait une loi de Curie.

Si l'on trace les courbes théoriques de  $\chi_{\parallel}$  et  $\chi_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{\Delta}$ , on s'aperçoit que ces deux susceptibilités varient approximativement suivant une loi en  $\frac{1}{T}$ , jusqu'à ce que  $kT$  soit voisin de  $\Delta$ . Cette remarque permet de déterminer expérimentalement la valeur de  $\Delta E$ . Elle est donnée par la température à laquelle la susceptibilité commence à s'écarter fortement d'une variation en  $\frac{1}{T}$ .

Appliquons ces résultats dans le cas de l'alliage à 3,46%. On constate que  $\Delta E$  est de l'ordre de 4°K, résultat cohérent avec les mesures d'effet Mössbauer. A la température  $T_N$  du chrome dans cet alliage, où apparaît  $\Delta E$ , nous devrions avoir une variation relative :

$$\frac{\Delta \chi_{T_N}}{\chi_{T_N}} = \frac{7}{9} \left( \frac{\Delta E}{kT_N} \right)^2 \quad (16)$$

puisque  $\frac{\Delta E}{kT_N}$  est petit.

En remplaçant  $\Delta E$  et  $T_N$  par leurs valeurs respectives, nous obtenons :

$$\frac{\Delta \chi_{T_N}}{\chi_{T_N}} \text{ de l'ordre de } 10^{-4}$$

variation que nous ne pourrions pas déceler avec notre appareillage, alors qu'expérimentalement nous observons un décrochement de l'ordre de 1 % sur  $\chi_{Fe}$  à la température  $T_N$  considérée.

Nous voyons donc que ce modèle permet d'expliquer qualitativement l'allure de la variation de  $1/\chi_{Fe}$ , mais n'est pas satisfaisant du point de vue quantitatif. Il est possible que  $\Delta E$  soit supérieure à  $4^\circ K$ , c'est à dire que des phénomènes d'ordre apparaissent à une température supérieure à celle correspondant au maximum de la susceptibilité initiale.

Il reste cependant à expliquer pourquoi dans l'alliage à 1,02% de fer, les moments magnétiques des atomes de fer ont un comportement paramagnétique jusqu'à  $2^\circ K$ , et pourquoi  $1/\chi_{Fe}$  ne s'écarte pas de la droite de Curie-Weiss au-dessous de  $4^\circ K$ . Nous pensons que cela peut provenir d'une différence de structure magnétique entre les alliages à 1,02 % de fer et à 3,46 % de fer. Le premier aurait une structure antiferromagnétique à modulation sinusoïdale des moments tandis que le second possède une structure antiferromagnétique classique.

### III.2 - VARIATION DU MOMENT EFFECTIF APPARENT DU FER AUX BASSES TEMPERATURES.

Nous avons également tenté d'expliquer l'augmentation aux basses températures du moment effectif apparent du fer lorsque l'on augmente la concentration de celui-ci dans l'alliage.

Au-dessous de  $100^\circ K$ , on observe une loi de Curie-Weiss. Ceci implique que l'énergie d'interaction entre les atomes de fer reste constante. Par ailleurs, la sensibilité aux traitements thermiques laisse supposer l'existence d'une ségrégation des atomes de fer dans les alliages étudiés.

Admettons que l'interaction entre atomes de fer proches voisins soit bien supérieure à l'interaction entre atomes de chrome et de fer. A partir de ces hypothèses, nous pouvons considérer que l'ensemble des moments du fer dans les îlots se comporte au point de vue thermique comme un moment géant superparamagnétique. La susceptibilité par mole des atomes de fer est alors donnée par la formule suivante |29|.

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{g^2 \mu_B^2 S_0 N_A \sum_j G(j) (S_j + 1)}{3k (T - \theta)} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2 N_A}{3k (T - \theta)} \quad (17)$$

avec :

- $g$  : facteur de Landé
- $N_A$  : Nombre d'Avogadro
- $S_0$  : Spin d'un atome de fer
- $S_j = j S_0$  : Spin total de l'îlot composé de  $j$  atomes de fer
- $G(j)$  : Fraction d'îlots constitués de  $j$  atomes par rapport au volume total des îlots.

Supposons en première approximation que les atomes de fer sont répartis au hasard.  $G(j)$  correspond à la probabilité de trouver  $j$  atomes de fer en position de proches voisins dans le cas d'une structure cubique centrée.

Soit  $y$  la concentration atomique en fer dans l'alliage.  $1-y$  sera la probabilité pour qu'il n'y ait aucun atome sur un site 0 considéré.

$G(j)$  est alors donné par les relations suivantes |30| :

$$G(1) = (1 - y)^8$$

$$G_{(2)} = 8y (1 - y)^{14}$$

$$G_{(3)} = y^2 [12(1-y)^{20} + 36(1-y)^{19} + 36(1-y)^{17}] \quad (18)$$

$$G_{(4)} + G_{(5)} = 1 - \sum_{1 < 3} G_{(i)} \quad \text{si } y \text{ est faible.}$$

Les valeurs de  $G_{(j)}$  et des moments effectifs apparents, calculés pour les alliages étudiés sont présentés dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 2

Concentration atomique en %	$G_{(1)}$	$G_{(2)}$	$G_{(3)}$	$1 - \sum_{1 < 3} G_{(i)}$	$\mu_{\text{eff}} (S_0 = 0,7)$
1,02	0,9212	0,0707	0,0072	0,0009	2,222
3,46	0,7545	0,1690	0,0518	0,0247	2,332
4,65	0,6832	0,1910	0,0761	0,0497	2,391
6,05	0,6070	0,2020	0,0985	0,0925	2,479
9,05	0,4682	0,1919	0,1221	0,2178	2,669
15,20	0,2674	0,1209	0,0969	1 - 0,4852	

Nous avons reporté les valeurs sur la figure n° 7 (courbe 3). Nous voyons que le moment effectif croît en fonction de la concentration. Pour des concentrations inférieures à 5% les valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales à condition de prendre  $S_0 = 0,7$  au lieu de  $S_0 = 1$ . Il reste à expliquer pourquoi le spin associé à chaque atome de fer décroît ainsi au-dessous de la température de Néel du chrome dans les alliages considérés.

### III.3 - COURBES D'AIMANTATION.

Les alliages Cr-Fe sont sensibles aux traitements thermiques. Il y a donc une tendance à la ségrégation.

En première analyse, l'allure générale des courbes d'aimantation à basse température nous fait penser à un phénomène de superparamagnétisme, avec cependant des différences notables de comportement suivant les alliages.

#### III.3.1 - Alliage à 4,65 % de fer.

Les aimantations observées à 4,2°K pour cet alliage sont peu différentes de celles observées à 0,05°K et l'ensemble des moments magnétiques n'est pas saturé dans 25 KOe à la température de 0,05°K. De ce fait, le comportement de l'alliage n'est pas de type superparamagnétique, puisque dans ce cas les aimantations varieraient fortement en fonction de la température entre 0,05°K et 4,2°K et seraient saturées à 0,05°K.

La courbe de variation de  $\frac{1}{\chi_a - \chi_0}$  en fonction de la température concernant cet alliage ainsi que l'étude par effet Mössbauer montrent que les atomes de fer s'ordonnent antiferromagnétiquement dans la matrice du chrome entre 20°K et 4°K. Au-dessous de 4°K, les atomes de fer isolés sont donc couplés antiferromagnétiquement. Lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur de l'ordre de 20 000 oersteds, celui-ci modifie

très peu la structure antiferromagnétique du chrome. Les atomes de fer isolés resteront couplés antiferromagnétiquement avec la matrice.

Les groupements de trois et de deux atomes de fer sont en nombre déjà important (30 % environ de la totalité des atomes de fer). Le champ moléculaire effectif agissant sur le moment global de ces groupements -où l'interaction entre spins est de type ferromagnétique- est plus faible que celui qui agit sur un atome isolé parce que l'environnement d'atomes de chrome autour d'un atome de fer est moins important. Lorsqu'on applique un champ extérieur, celui-ci aura donc tendance à orienter le moment global des îlots constitués de trois et de deux atomes de fer dans sa propre direction. L'effet sera d'autant plus notable que le moment magnétique global de l'îlot sera plus grand.

Il est possible dans ce cas de rendre compte des résultats obtenus par analogie avec le superantiferromagnétisme proposé initialement par L. NEEL [31, 32, 33] pour interpréter les propriétés des grains fins antiferromagnétiques. Cette théorie montre que si l'anisotropie magnétocristalline est faible, les moments magnétiques à la surface des grains qui voient un champ moléculaire moitié de celui existant à l'intérieur des grains, tendront à s'orienter parallèlement au champ appliqué, tandis que les moments intérieurs au contraire, s'orienteront perpendiculairement à celui-ci.

Par suite des différentes orientations des moments, la variation  $\sigma = f(H)$  de l'aimantation présente alors une légère

concavité tournée vers l'axe des champs.

Dans l'alliage considéré, le moment des groupements de plusieurs atomes de fer se comporte comme le ferait le moment d'un atome à la surface d'un grain, le moment d'un atome isolé comme le moment d'un atome à l'intérieur du grain. Cette interprétation explique alors l'allure des courbes d'aimantation obtenues. Le moment global relatif aux amas d'atomes de fer s'oriente rapidement dans la direction du champ appliqué, alors que le moment des atomes isolés conserve un comportement antiferromagnétique. L'alliage à 6,05% de fer pour lequel on note des résultats de même type que celui à 4,65 % peut être interprété de façon identique.

### III.3.2 - Alliage à 15,2 % de fer.

On a vu que les propriétés magnétiques de cet alliage présentent les caractéristiques du superparamagnétisme. Les courbes d'aimantation ont une concavité dirigée vers l'axe des champs. Une aimantation rémanente apparaît au-dessous de 4°K qui augmente presque linéairement lorsque l'on descend en température et qui décroît linéairement en fonction du logarithme du temps  $t$ , lorsque l'on opère à température constante.

On obtient dans ce dernier cas :

$$\frac{d\sigma_R/dT}{d\sigma_R/d \text{ Log } t} = \frac{Q_1}{T} \quad (19)$$

avec  $Q_1 = 17$ .

Ce résultat est en accord avec la théorie de L. NEEL relative aux grains fins ferromagnétiques [34] qui donne la relation :

$$\frac{d\sigma_R/dT}{d\sigma_R/d \text{ Log } t} = \frac{\text{Log } t + Q}{T} \approx \frac{Q}{T} \quad (20)$$

Q est une constante de l'ordre de 22.

On peut donc imaginer l'existence de régions dont le moment magnétique résultant fluctue sous l'effet de l'agitation thermique. Le moment maximal  $M_{\text{max}}$  de ces régions peut être évalué grâce à la température de blocage  $T_B = 4^\circ\text{K}$  et au champ critique maximal de retournement des moments :  $H_c = 10\,000 \text{ Oe}$ , par la relation :

$$\frac{1}{2} M_{\text{max}} \cdot H_c = 25 k T_B \quad (21)$$

avec k constante de Boltzmann.

On trouve pour  $M_{\text{max}}$  une valeur égale à  $300 \mu_B$ . Cela correspond à des régions composées de 150 atomes de fer environ.

Toutefois, le superparamagnétisme ne permet pas d'interpréter toutes les propriétés de cet alliage. Il se traduit expérimentalement par :

- Une aimantation qui se sature très rapidement à très basse température.

- Une aimantation rémanente maximale au moins égale à la moitié de l'aimantation à saturation.

- Une saturation des groupements superparamagnétiques à  $0^{\circ}\text{K}$  lorsque le champ appliqué est supérieur au champ d'anisotropie.

Or, dans l'alliage considéré, on observe que :

- Les courbes d'aimantation obtenues sont peu différentes à  $4,2^{\circ}\text{K}$  et à  $0,05^{\circ}\text{K}$

- L'aimantation rémanente maximale est faible (inférieure au tiers de l'aimantation à  $20\text{ kOe}$ )

- L'aimantation n'est pas saturée à  $0,05^{\circ}\text{K}$  dans un champ appliqué de  $25\text{ kOe}$ .

On doit donc conclure qu'il existe dans l'alliage des atomes de fer n'appartenant pas à des groupements superparamagnétiques et dont les moments magnétiques sont bloqués à  $4^{\circ}\text{K}$ , puisque la partie réversible de l'aimantation ne varie pas de façon appréciable entre  $4^{\circ}\text{K}$  et  $0,05^{\circ}\text{K}$ .

L'impossibilité de saturer l'aimantation à  $0,05^{\circ}\text{K}$  dans  $25\text{ kOe}$  permet de supposer que l'interaction entre les moments de ces atomes est de type antiferromagnétique. De ce fait, les propriétés de cet alliage s'interprètent d'une manière générale par une combinaison de superparamagnétisme et de superantiferromagnétisme. La présence de groupements ferromagnétiques est due essentiellement aux fluctuations de concentration et à

la ségrégation. Une étude préliminaire nous a montré en effet que l'aimantation rémanente est très sensible aux traitements thermiques, et qu'elle croît lors de recuits successifs à 600°C de l'échantillon.

LES "SAUTS D'AIMANTATION" DANS L'ALLIAGE A 15,2 % Fe-CrIV.1 - RESULTATS.

Les mesures d'aimantation au-dessous de 1°K ont montré l'existence de discontinuités sur les branches du cycle d'hystérésis de cet alliage (figure n° 17). Ces discontinuités ou "sauts d'aimantation" ne permettent pas de définir les aimantations rémanentes  $\sigma_R$  de manière reproductible.

Si on part de l'alliage possédant une A.R.I. la plus grande possible, et que l'on applique un champ magnétique croissant, en sens inverse de l'A.R.I., on constate que l'aimantation varie de manière discontinue. Afin de séparer les phénomènes irréversibles des phénomènes réversibles, on a étudié la variation de l'aimantation rémanente en fonction du champ appliqué. Pour cela on part d'une A.R.I. donnée, on applique des champs inverses  $h$  croissants et l'on mesure les valeurs de  $\sigma_R$  correspondantes. On constate (figure n° 16) que l'aimantation rémanente varie d'une manière discontinue par sauts de grande amplitude. Néanmoins dans les champs faibles la décroissance de  $\sigma_R$  est progressive. Entre deux sauts l'aimantation rémanente reste constante. Dans des champs légèrement inférieurs à celui où se produit le saut, on observe de faibles variations de  $\sigma_R$ . Ces discontinuités n'existent plus au-dessus de 1°K. A cette température l'aimantation rémanente isotherme décroît linéairement en fonction du champ inverse.

## IV.2 - DISCUSSION

### IV.2.1 - Assemblée de grains fins dans l'alliage.

Il existe dans l'alliage des amas où l'interaction à courte distance prédomine et dont l'importance varie avec le traitement thermique et avec la concentration. Nous avons vu que ces amas portent un moment résultant superparamagnétique aux températures supérieures à  $4^{\circ}\text{K}$  et que tous ces moments se bloquent aux très basses températures : il apparaît alors une aimantation rémanente.

Cette aimantation rémanente décroît linéairement lorsque la température croît, et cela dans une large gamme de températures comprises entre le zéro absolu et quelques degrés K. Elle décroît également linéairement pour des champs inverses  $h$  croissants aux températures supérieures à  $1^{\circ}\text{K}$ .

Nous avons vu aussi qu'à une température donnée, supérieure à  $1^{\circ}\text{K}$ , l'aimantation rémanente varie linéairement en fonction du logarithme du temps. En raison de toutes ces propriétés, nous pouvons considérer que l'alliage est constitué d'une assemblée de grains ayant un moment  $M_g$  et un champ d'anisotropie  $H_a$ . La linéarité de la variation de l'aimantation rémanente avec la température semble prouver que l'alliage peut se représenter par une assemblée de grains indépendants. Les sauts d'aimantation sont alors liés aux retournements irréversibles et en cascade des moments de ces grains.

#### IV.2.2 - Origine thermique du phénomène.

Un tel phénomène est d'origine thermique. Les expériences faites sur différentes masses d'alliage montrent que le phénomène de saut est indépendant de la masse de l'échantillon, donc de la quantité de chaleur à transmettre à la source froide. Le phénomène est donc assez rapide pour que la chaleur mise en oeuvre n'ait pas le temps d'être évacuée, ce qui signifie que le saut d'aimantation s'effectue de manière adiabatique.

Une variation  $\delta h$  du champ magnétique  $h$ , appliqué en sens inverse de l'aimantation rémanente, a pour effet de renverser une fraction des moments. Les grains retournés sont uniformément répartis dans tout le volume de l'alliage. Si  $\delta \sigma$  est la variation d'aimantation correspondant aux retournements de cette fraction des moments, la chaleur mise en oeuvre est égale à  $h \delta \sigma$ . Elle chauffe l'échantillon en un temps très court en raison de la distribution uniforme des sources de chaleur dans tout l'alliage. L'augmentation de température produit une diminution du temps de relaxation des grains. Certains d'entre eux vont s'aligner dans le champ  $h$ , ce qui va produire de nouveaux échauffements. Pour que des retournements successifs se réalisent, il est nécessaire que l'énergie mise en oeuvre par désaimantation soit suffisante pour échauffer l'échantillon.

#### IV.2.3 - Conditions d'existence des sauts.

A un accroissement  $\delta h$  du champ magnétique inverse correspond une variation  $\delta \sigma$  de l'aimantation. Une telle variation  $\delta \sigma$  aurait pu être produite par un échauffement équivalent  $\delta T$ .

L'énergie produite est  $h\delta\sigma$ . Pour échauffer l'échantillon de  $\delta T$ , il faudrait fournir une énergie égale à  $C_p\delta T$ . Le phénomène en cascade a lieu, si la variation d'énergie d'aimantation est supérieure à l'énergie nécessaire pour échauffer l'échantillon de  $\delta T$ .

$$h\delta\sigma > C_p\delta T \quad (22)$$

ou bien :  $\frac{h\delta\sigma}{\delta T} > C_p$

$\frac{\delta\sigma}{\delta T}$  représente ainsi la dérivée de la loi  $\sigma(T)$ .

A chaque température  $T$ , il correspond un champ  $h_s$  pour lequel le premier saut peut se produire.  $h_s$  est donné par la relation :

$$h_s \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_T = C_p \quad (23)$$

L'expérience a montré que la variation de l'aimantation entre 0,05 et 1,2°K est pratiquement indépendante du champ si le champ  $h$  appliqué n'est pas très grand.

La théorie des grains fins ferromagnétiques développée par L. NEEL [34] montre que la variation de l'aimantation entre 0°K et T°K, pour des grains indépendants, peut s'exprimer par la relation [35].

$$\Delta\sigma = \frac{N\alpha}{H_m} (Q + \text{Log } \tau) \cdot 2 k T \quad (24)$$

avec : N : nombre de grains dans l'alliage  
 $\alpha$  : un coefficient qui caractérise le rapport  
entre l'aimantation rémanente et l'aimantation  
à saturation au zéro absolu.  
 $H_m$  : le champ maximum d'anisotropie des grains  
Q : une constante de l'ordre de 22  
 $\tau$  : le temps de relaxation des grains.

Dans le cas qui nous intéresse, se fixer  $(Q + \text{Log} \tau)$  revient à fixer la durée du phénomène. Nous choisissons la valeur 20. Elle signifie que l'échantillon reste à la température T pendant 0,1 seconde environ, sans être refroidi par le sel paramagnétique.

Dans ce cas  $h_s$  est donné par la relation :

$$h_s = \frac{C_p(T) H_m}{N\alpha \cdot 40k} \quad (25)$$

Pour calculer  $h_s$ , il faudrait connaître la valeur de  $C_p$  au-dessous de 1°K.

#### IV.2.4 - Influence du temps sur les sauts d'aimantation.

Lorsque la température devient assez grande l'effet du temps devient plus important, et entre deux mesures un certain nombre de grains vont se retourner. Dans ce cas, lorsqu'on applique un champ  $h + \delta h$ , le nombre de grains à retourner

est trop faible et  $h\delta\sigma$  est trop petit pour provoquer une assez forte élévation de température, ceci d'autant plus que la chaleur spécifique est beaucoup plus grande. Les sauts d'aimantation ne sont plus observables.

#### IV.2.5 - Calcul de la température atteinte après un saut.

La chaleur mise en oeuvre par le retournement des grains dans un champ  $h$  est  $|h\Delta\sigma|$ . La température d'arrêt des sauts est déterminée par l'équation :

$$h\Delta\sigma = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (26)$$

$T_i$  : température avant le saut.       $T_f$  : température après le saut.

Plus  $h$  sera grand, plus la température finale sera élevée.

Essayons de déterminer la valeur de la température finale  $T_f$  après le premier saut.

Après que l'échantillon ait été refroidi de  $T_f$  à  $0,06^\circ\text{K}$  par le sel paramagnétique, à la fin du premier saut, une fraction  $r$  de l'aimantation rémanente maximale, soit approximativement  $\sigma_{Ro}$ , ( $\sigma_{Ro}$  : aimantation rémanente maximale à  $0^\circ\text{K}$ ), s'est retournée sous l'action du champ inverse  $h_s$  qui a provoqué le phénomène.

L'aimantation rémanente finale est donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{Rf_1} &= (\sigma_{Ro} - r \sigma_{Ro}) - r \sigma_{Ro} \\ &= \sigma_{Ro} (1 - 2r) \end{aligned} \quad (27)$$

Si au contraire l'échantillon est réchauffé de  $0,06^\circ\text{K}$  à  $T_f$  en absence de champ inverse  $h$ , le même nombre de grains que précédemment se débloquent, correspondant à la fraction  $r\sigma_{R_0}$  de l'aimantation rémanente maximale. Mais cette fois les moments des grains débloqués vont se répartir dans tout l'espace et l'aimantation rémanente observée à  $T_f$  sera de :

$$\sigma_{R_0} (1-r) = \sigma_{R_{f2}} \quad \text{en supposant } \alpha = \frac{1}{2} \quad (28)$$

Pour obtenir la valeur de la température  $T_f$ , il nous suffit donc de calculer  $\sigma_{R_{f1}}$  et de se reporter à la courbe n° 13 donnant  $\sigma_R$  en fonction de la température.

$$r\sigma_{R_0} = \frac{\sigma_{R_0} - \sigma_{R_{f1}}}{2} = 1,88 \text{ u.é.m/g.} \quad (29)$$

d'où :

$$\sigma_{R_{f2}} = 4,20 \text{ u.é.m/g} - 1,88 \text{ u.é.m/g} = 2,32 \text{ u.é.m/g}$$

ce qui correspond à la valeur :  $T_f = 1,4^\circ\text{K}$ .

La variation de l'aimantation au cours du saut doit vérifier la relation :

$$h\Delta\sigma = \int_{0,06}^{1,4} C_p dT$$

Choisissons pour  $C_p$  la loi de variation obtenue par C.H. CHENG, C.T. WEI et P.A. BECK [15] sur un alliage  $\text{Cr}_{84}\text{Fe}_{16}$  pour des températures supérieures à  $1,7^\circ\text{K}$ . Elle est donc extrapolée aux températures inférieures et donnée par

la formule :

$$C_p = 10^{-4} (0,358 T^3 + 32,2 T) \text{ cal/mole.d}^\circ \quad (30)$$

Nous obtenons :  $\Delta\sigma = 4,7 \text{ u.é.m/g}$

La variation de l'aimantation rémanente au cours du premier saut (figure 16) est de :

$$\Delta\sigma_R = 2,8 \text{ u.é.m/g}$$

La valeur trouvée pour  $\Delta\sigma$ , compte tenu de  $\Delta\sigma_R$ , n'est donc pas déraisonnable.

#### IV.3 - VALIDITE DU MODELE.

Ce modèle explique fort bien qualitativement les phénomènes observés dans le cas de l'alliage Cr-Fe 15,2%, il n'a toutefois pas la prétention d'être rigoureux quantitativement.

. C O N C L U S I O N .

Nous avons trouvé que les atomes de fer dilués dans une matrice de chrome sont porteurs d'un moment localisé. Ils ont jusqu'à très basse température un comportement paramagnétique dans une matrice antiferromagnétique de chrome. La grandeur du moment est différente pour des températures supérieures ou inférieures à la température de Néel du chrome dans l'alliage. A haute température, l'atome de fer possède un moment constant de  $2 \mu_B$ , pour des concentrations inférieures à 10 %. A basse température les courbes de susceptibilité s'interprètent plus facilement si nous supposons que le moment lié à chaque atome est de  $1,4 \mu_B$ . D'autres mesures sont nécessaires pour expliquer l'origine de cette décroissance de la valeur du moment.

L'interaction entre les moments localisés du fer et la matrice antiferromagnétique semble dépendre de la concentration. Elle paraît inférieure à  $2^\circ K$  pour l'alliage à 1,02 % de fer et de l'ordre de  $20^\circ K$  pour celui à 4,65 % de fer. Il serait intéressant de savoir si la susceptibilité de l'alliage 1,02 % Fe-Cr ne dévie pas d'une loi de Curie-Weiss en raison d'un ordre antiferromagnétique du chrome à modulation sinusoïdale de l'amplitude des moments. Pour cela des études de diffraction neutronique à basse température sont nécessaires

pour des concentrations en fer inférieures ou égales à 1 %.

Dans l'alliage 4,65 % Fe-Cr, nous avons vu que l'allure des courbes d'aimantation pouvait s'expliquer à l'aide d'un modèle qui s'apparente à celui du superantiferromagnétisme des grains fins antiferromagnétiques.

Les propriétés de l'alliage 15,2 % Fe-Cr peuvent s'interpréter par la coexistence de superparamagnétisme et de superantiferromagnétisme.

L'interprétation de l'allure des courbes d'aimantation à basse température de l'alliage à 4,65 % Fe-Cr est faite dans le cas où l'interaction chrome fer à courte distance est prépondérante. Cette interaction reste importante dans l'alliage à 15,2 % Fe-Cr.

L'interaction à longue distance entre les impuretés, dont nous n'avons pas tenu compte, dans nos interprétations, n'est peut être pas négligeable. Elle permet peut être d'expliquer la forte résistivité résiduelle des alliages Cr-Fe et les résultats obtenus sur les chaleurs spécifiques. Cette interaction pourrait avoir lieu par l'intermédiaire des électrons de conduction, comme il semble que ce soit le cas dans les alliages Au-Fe [36]. Ces derniers ont une résistivité résiduelle du même ordre de grandeur que les alliages Cr-Fe, et qui varie de façon identique avec la concentration [37]. Il

serait donc intéressant de mesurer la chaleur spécifique des alliages Cr-Fe à basse température pour des concentrations en fer inférieures à 2 %, et voir si elle est indépendante de la proportion d'impuretés.

Nous avons également mis en évidence, dans l'alliage 15,2 % Fe-Cr, l'existence de "sauts d'aimantation" au-dessous de 1°K, phénomène qui avait déjà été observé dans les alliages à 8 % Fe-Au et 2,9 % Co-Cu [35].

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

- | 1 | - M.A. RUDERMAN et C. KITTEL - Phys. Rev. 96, 1954, p. 99
- | 2 | - K. YOSIDA - Phys. Rev. 106, 1957, p. 894
- | 3 | - J. FRIEDEL - J. Phys. Rad. 23, 1962, p. 692
- | 4 | - A. BLANDIN et J. FRIEDEL - J. Phys. Rad. 20, 1959, p. 160
- | 5 | - M. FALLOT - Ann. Phys. 6, 1936, p. 365
- | 6 | - M.V. NEVITT et A.T. ALDRED - J. Appl. Phys. 34, 1963, p. 463
- | 7 | - M.M. NEWMANN et K.W.H. STEVENS - Proc. Phys. Soc.  
74, 1959, p. 290
- | 8 | - T. SUZUKI et H. TAKAKI - J. Phys. Soc. Japan,  
19, 1964, p. 1241
- | 9 | - N. BLUM et L. GRODZINS - Phys. Rev. 136, 1964, p. 133
- | 10 | - L. CORLISS, J. HASTING et R. WEISS - Phys. Rev. Lett.,  
3, 1959, p. 211
- | 11 | - G.E. BACON - Acta Cryst. 14, 1961, p. 823
- | 12 | - G. SHIRANE et W.J. TAKEI - J. Phys. Soc. Japan,  
17, Sup. B-III, 1962, p. 35
- | 13 | - G. DE VRIES - J. Phys. Rad. 20, 1959, p. 438
- | 14 | - R. WILLIAMS et H. PAXTON - J. Iron and Steel. Inst. .,  
185, 1957, p. 358
- | 15 | - C.H. CHENG, C.T. WEI et P.A. BECK - Phys. Rev.,  
120, 1960, p. 426
- | 16 | - C.H. CHENG et C.T. WEI - Phys. Rev., 124, 1961, p. 722

- |17| - W. MARSHALL - Phys. Rev. 118, 1960, p. 1519
- |18| - K. SCHROEDER - J. Appl. Phys. 32, 1961, p. 880
- |19| - J.D. LIVINGSTON et C.P. BEAN - J. Appl. Phys.  
32, 1961, p. 1964
- |20| - G. FOEX et R. FORRER - J. Phys. Rad., 7, 1926, p. 180
- |21| - J. COHEN - Soc. Fr. Phys. 20/I2/57.
- |22| - R. TOURNIER - Thèse Université de Grenoble, 1959.
- |23| - Y. ISHIKAWA, J. FILIPPI et R. PAUTHENET - C.R. Acad. Sc.  
PARIS, 259, 1964, p. 3466
- |24| - Y. ISHIKAWA et G. ROULT - Résultats non publiés.
- |25| - Y. ISHIKAWA - Résultats non publiés.
- |26| - Y. ISHIKAWA et R. TOURNIER - C.R. Acad. Sc. PARIS,  
259, 1964, p. 3713
- |27| - R. TOURNIER et Y. ISHIKAWA - C.R. Acad. Sc. PARIS,  
259, 1964, p. 3967
- |28| - W.M. LOMER - Australian J. Phys. 13, 1960, p. 451
- |29| - Y. ISHIKAWA - J. Appl. Phys. 35, 1964, p. 1054
- |30| - P. DE GENNES, P. LAFORE et J. P. MILLOT - J. Phys. Chem.  
Solids., 11, 1959, p. 105
- |31| - L. NEEL - C.R. Acad. Sc. PARIS, 252, 1961, p. 4075
- |32| - L. NEEL - C.R. Acad. Sc. PARIS, 253, 1961, p. 9
- |33| - L. NEEL - C.R. Acad. Sc. PARIS, 253, 1961, p. 203
- |34| - L. NEEL - Ann. Géophys. 5, 1949, p. 99
- |35| - R. TOURNIER - Thèse de Doctorat ès-Sciences -  
GRENOBLE, 13/10/1965
- |36| - O. BETHOUX, J.A. CAREAGA, B. DREYFUS, K. GOBRECHT,  
J. SOULETIE, R. TOURNIER, J.J. VEYSSIE et L. WEIL -  
X<sup>th</sup>. International Conference Low Temp. Phys. L.T.10-MOSCOU
- |37| - R.C. SUNDHAL, T. CHEN, J.M. SIVERTSEN et Y. SATO  
J. Appl. Phys. 37, 1966, p. 1024.

. TABLE DES MATIERES .

	Pages
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I - LES ALLIAGES Cr-Fe.	
I.1 - Objet de notre travail .....	3
I.2 - Rappel des travaux antérieurs effectués sur les alliages Cr-Fe .....	4
I.2.1 - Structure .....	4
I.2.2 - Propriétés magnétiques .....	4
I.2.3 - Mesure de champ interne .....	9
I.2.4 - Etude du chrome pur par diffraction de neutrons .....	10
I.2.5 - Influence des traitements thermiques.	10
I.2.6 - Mesures des chaleurs spécifiques ....	11
I.3 - Domaine d'étude et détails expérimentaux ....	11
I.3.1 - Domaine d'étude .....	11
I.3.2 - Préparation des alliages .....	12
I.3.3 - Méthodes expérimentales de mesure....	12
CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.	
II.1 - Mesures de susceptibilités .....	17
II.2 - Mesures d'aimantation .....	26
CHAPITRE III - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS.	
III.1 - Allure des courbes $I/\chi_{Fe}$ .....	37
III.2 - Variation du moment effectif apparent du fer aux basses températures .....	41
III.3 - Courbes d'aimantation .....	44
III.3.1 - Alliage à 4,65 % de fer.....	44
III.3.2 - Alliage à 15,2 % de fer.....	46

CHAPITRE IV - LES "SAUTS D'AIMANTATION" DANS L'ALLIAGE A 15,2 % Fe-Cr .....	50
IV.1 - Résultats .....	50
IV.2 - Discussion .....	51
IV.2.1 - Assemblée de grains fins dans l'alliage .....	51
IV.2.2 - Origine thermique du phénomène ..	52
IV.2.3 - Conditions d'existence des sauts.	52
IV.2.4 - Influence du temps sur les sauts d'aimantation .....	54
IV.2.5 - Calcul de la température atteinte après un saut .....	55
IV.3 - Validité du modèle .....	57
CONCLUSION .....	58
BIBLIOGRAPHIE .....	61
TABLE DES MATIERES .....	63

CHAPITRE IV - LES "SAUTS D'AIMANTATION" DANS L'ALLIAGE A 15,2 % Fe-Cr .....	50
IV.1 - Résultats .....	50
IV.2 - Discussion .....	51
IV.2.1 - Assemblée de grains fins dans l'alliage .....	51
IV.2.2 - Origine thermique du phénomène ..	52
IV.2.3 - Conditions d'existence des sauts.	52
IV.2.4 - Influence du temps sur les sauts d'aimantation .....	54
IV.2.5 - Calcul de la température atteinte après un saut .....	55
IV.3 - Validité du modèle .....	57
CONCLUSION .....	58
BIBLIOGRAPHIE .....	61
TABLE DES MATIERES .....	63

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble