

ANNEE 1961

N° D'ORDRE

T H E S E

Présentée p la Faculté des Sciences de Grenoble
pour l'obtention du Grade de Docteur
en Magnétisme (3ème Cycle)

par

Roger FONTAINE

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES

MANGANESE - GERMANIUM

Soutenue devant la Commission d'examen

le 7 Juillet 1961

MM. L. Néel (Président du Jury)

F. Bertaut

R. Pauthenet

T H E S E

Présentée à la Faculté des Sciences de Grenoble
pour l'obtention du grade de Docteur
en Magnétisme (3ème Cycle)

par

Roger FONTAINE

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES

MANGANESE - GERMANIUM

Que Monsieur le Professeur L. Néel veuille bien accepter mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Il exprime sa profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur R. Pauthenet pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a dirigé mes travaux et dont les conseils constants et efficaces ont guidé mes premiers pas dans le travail de laboratoire.

Je remercie Monsieur Bertout directeur du Laboratoire de Rayons X qui m'a fait profiter des ressources de son laboratoire et m'a guidé dans la préparation de mes échantillons.

Je remercie enfin tous ceux, techniciens et autres, qui m'ont aidé pour la réalisation des différentes parties de mon travail.

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

Les premiers travaux importants sur le système Mn-Ge sont ceux de U. Zwickler, G. Jahn et K. Schubert (1). Ces auteurs ont établi le diagramme d'équilibre du système et montré que peuvent être formés quatre composés intermétalliques qui sont respectivement $Mn_{3,25}Ge$, Mn_5Ge_2 (qui existe sous une forme basse température et une forme haute température), Mn_5Ge_3 et Mn_3Ge_2 . Ils ont déterminé la structure de $Mn_{3,25}Ge$ et indiqué que la phase basse température de Mn_5Ge_2 et le composé Mn_5Ge_3 sont fortement magnétiques, tandis que les autres composés peuvent être faiblement ferromagnétiques. I. Castelliz (2) (3) a étudié la structure de Mn_5Ge_3 et indiqué que son point de Curie ferromagnétique est aux environs de $230^\circ K$. K. Yasukochi et T. Ohoyama (4) ont trouvé que $Mn_{3,25}Ge$ présente les caractères d'un antiferromagnétique avec une température de Néel vers $139^\circ K$; ces mêmes auteurs, en collaboration avec K. Kanematsu (5) ont mis en évidence le caractère ferrimagnétique de la phase basse température de Mn_5Ge_2 avec un point de compensation magnétique à $395^\circ K$, et un point de Curie à $710^\circ K$. I. G. Fakidov et Y. N. Tsiovkin (6) signalent un faible ferromagnétisme dans Mn_3Ge_2 .

Ces diverses conclusions ont été déduites des variations thermiques de l'aimantation mesurée, pour un seul champ, qui n'a jamais dépassé $7500 G$ et dans un intervalle de températures compris entre 77 et $750^\circ K$. Aussi, nous avons jugé bon de reprendre l'étude systématique de ces alliages dans des champs variables jusqu'à $20.000 G$ et à des températures comprises entre 2 et $1000^\circ K$. Nous avons utilisé soit l'appareillage de

mesure des aimantations par extraction axiale (7) lorsque l'échantillon présentait du ferromagnétisme, soit une balance de translation (8) pour l'étude du paramagnétisme.

Dans la première partie de ce travail, nous décrivons sommairement les appareils de mesure des aimantations ; nous insistons plus particulièrement sur les améliorations que nous avons apportées au montage de mesure par extraction axiale pour l'obtention des températures variables. Dans la seconde partie, nous décrivons les divers essais réalisés pour la préparation des alliages. Les résultats cristallographiques et magnétiques font l'objet de la 3ème partie.

- Première Partie -

- TECHNIQUE EXPERIMENTALE -
=====

A) MESURE DES AIMANTATIONS PAR EXTRACTION AXIALE -

§ I - Principe des mesures :

Nous ne nous attarderons pas sur la description de cette méthode classique proposée par P. Weiss et R. Forrer (9), à laquelle des détails et variantes ont été apportés par divers auteurs notamment M. Deschard (10), Ch. Sadron (11), M. Fallot (12), P. Taglang (13), R. Pauthenet (7) et G. Rimet (14).

La méthode consiste à extraire brusquement un échantillon de substance magnétique d'un ensemble de bobines induites reliées à un galvanomètre balistique ; cet échantillon est porté à une température définie et dans le champ magnétique d'un électro-aimant (fig. 1). L'électro-aimant est constitué d'un circuit magnétique cuirassé en fer doux ; le flux est canalisé dans l'entrefer par des noyaux polaires tronconiques, percés axialement d'un trou de 15 mm de diamètre au niveau de l'entrefer. L'enroulement inducteur est constitué d'environ 2000 spires de tube de cuivre 4,4 x 7 mm dans lequel circule l'eau de refroidissement. Un champ d'environ 20.000 Oe est obtenu dans un entrefer de 26 mm au moyen d'une batterie d'accumulateurs de 80 volts débitant 35 ampères. L'enroulement induit est constitué de deux bobines en série, opposition, de surface totale du même ordre de grandeur, de manière à réaliser une compensation des variations de flux dues aux variations du courant inducteur ; la bobine intérieure B_1 comprend environ 3400 spires de fil de 15/100 mm et la bobine extérieure

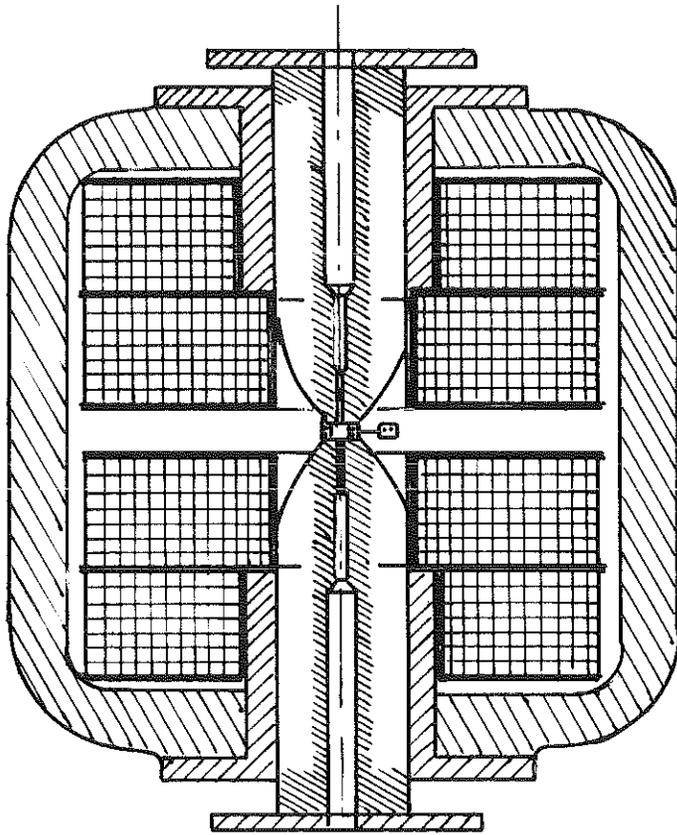


Fig 1

B_2 1100 spires de fil de 30/100 mm ; en série avec ces deux bobines est placée une troisième bobine B_3 , orientable dans le champ de ~~Recherche~~^{fuite} de l'électro-aimant, qui permet de parfaire la compensation pour chaque valeur du champ. Au cours des mesures d'aimantation, nous avons à tenir compte d'un facteur de correction de la sensibilité, désigné généralement facteur de correction d'images magnétiques \mathcal{E} ; ce facteur dépend de la variation de l'intensité des images magnétiques de l'échantillon par rapport aux plans définissant l'entrefer en fonction de l'état de saturation des noyaux pôlaires.

Pour exprimer les variations de l'aimantation en fonction du champ à l'intérieur de l'échantillon, nous avons déterminé le champ démagnétisant de nos échantillons cylindriques au moyen des tables de Bozorth (15) .

Nous avons utilisé les étalonnages en champ, valeur absolue et correction d'images réalisés par R. Pauthenet ; nous renverrons à sa thèse d'ingénieur-docteur (7) pour de plus amples renseignements. Nous avons apporté des améliorations au montage pour l'obtention des hautes et basses températures en nous inspirant de ce qui a été fait par G. Rimet sur un électro-aimant semblable au nôtre, mais de dimension double.

§ II - Le Four hautes températures :

Le four à tube de platine, initialement construit par R. Pauthenet sur ce montage a présenté quelques inconvénients.

- En raison de la longueur limitée du tube de platine constituant l'élément chauffant, le four n'avait pas une température constante sur toute la course de l'échantillon au cours de l'extraction.

- Le chauffage est obtenu au moyen d'un courant alternatif fort, jusqu'à 200 Ampères, difficilement réglable avec précision ; la température est très sensible aux fluctuations de courant.

Four haute température
Echelle $\frac{1}{1}$

Tige d'extraction

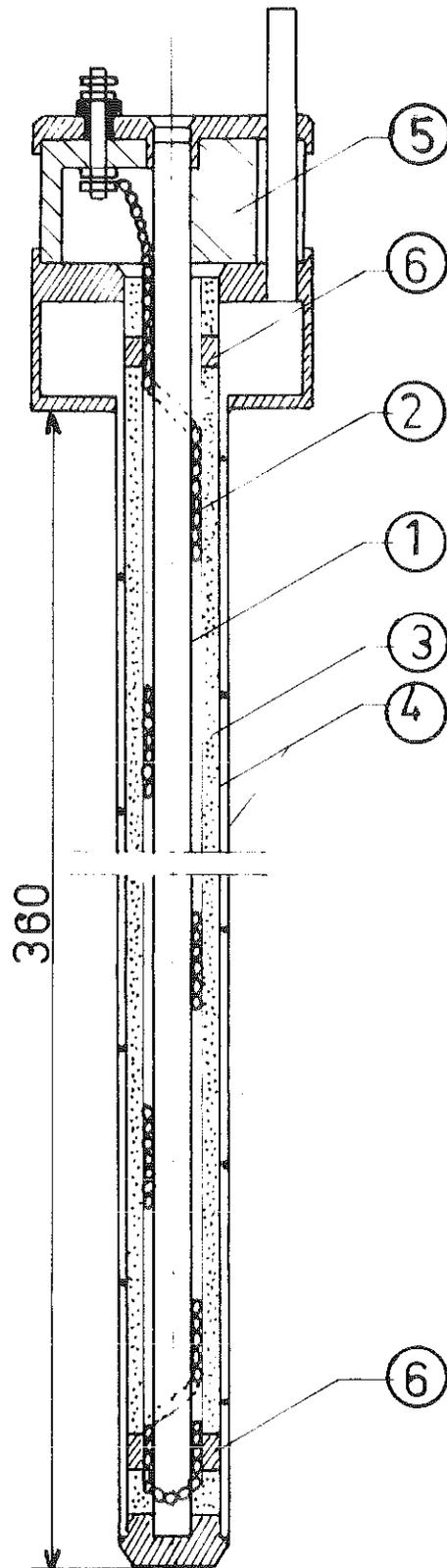


Fig 1a

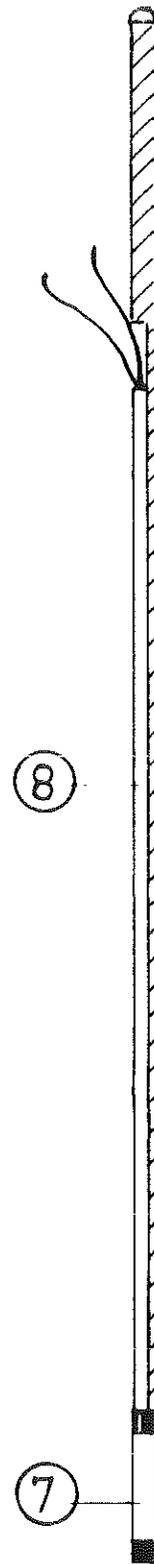


Fig 1b

Nous nous sommes proposés de construire un four à faible courant (quelques ampères) à enroulement bobiné, alimenté sous une tension continue. Ce four doit avoir un diamètre extérieur de 15 mm, imposé par le diamètre du trou des noyaux pôlaires ; cette condition a posé des problèmes techniques très délicats à résoudre. Il s'agissait en effet, en respectant des conditions d'isolement électrique et technique, de disposer concentriquement :

- Le tube du four proprement dit, de diamètre assez important pour contenir un échantillon de dimensions raisonnables.

- L'enroulement chauffant, isolé sous perles réfractaires.

- Une épaisseur d'isolant thermique (magnésite ou noir de fumée).

- Une circulation d'eau qui maintient la paroi extérieure à la température ambiante.

La Fig. 1a montre le détail de la réalisation :

a) L'enceinte chauffante est constituée par un tube d'inconel (1) (Ni 80 %, Cr 14 %, Fe 6 %) de 4 x 5 mm de diamètres qui supporte l'enroulement. Celui-ci est un fil de nichrome (Ni 80 %, Cr 20 %) de diamètre 50/100, bobiné sous perles de stéatite 1,8 x 2 mm, suivant une double hélice (2) sur une longueur de 35 cm. Pour éviter l'écrasement des perles et le déroulement du bobinage, ce fil est maintenu aux extrémités par des colliers d'acier inoxydable (5) serrés sur le tube ; ces colliers assurent également le centrage du tube.

b) L'isolement thermique est assuré pour du noir de fumée (3) dans l'intervalle de 1,2 mm restant entre les perles et la paroi froide. Notons ici que la répartition de cet isolant doit être particulièrement soignée si l'on veut une uniformité de température au moins sur toute la course de l'échantillon.

c) La circulation de l'eau de refroidissement se fait entre 2 tubes de laiton (4). L'eau est guidée par un fil de cuivre soudé sur les deux parois intérieures, et enroulé en double hélice. Ce système évite la formation de bulles d'air.

d) La partie supérieure du four est constituée d'un ensemble permettant l'arrivée et le départ de l'eau de refroidissement d'une part, et du courant de chauffe d'autre part. Le passage du courant de l'extérieur vers l'enroulement se fait à travers une pièce isolante réfractaire en araldite (5).

Un tel four est robuste, et il est aisé, en cas de panne, de changer la résistance chauffante : il suffit de dévisser la partie supérieure. La difficulté majeure est d'obtenir une bonne distribution du noir de fumée pour avoir une température uniforme sur une dizaine de centimètres ; on y parvient par essais.

e) La tige d'extraction fig. 1b, elle est en laiton non magnétique. A son extrémité inférieure est soudé le porte-échantillon en cuivre (7) qui est percé d'un trou pour recevoir la soudure du thermocouple (8). Pour une substance massive, il suffit de tailler un échantillon aux dimensions de cette pièce en cuivre. Si la substance magnétique est en poudre, on la place dans un cylindre de cuivre qui rentre dans le porte-échantillon.

f) Les températures sont mesurées au moyen d'un couple BTE-CTE d'Imphy non magnétique qui est fixé le long de la partie inférieure de la tige d'extraction. Sa soudure chaude est tout près de l'échantillon. Ce couple a été étalonné avec les points fixes suivants : températures de solidification

de l'aluminium, du zinc, du plomb ; températures d'ébullition de la naphthaline, du soufre, de l'eau distillée auxquelles nous avons apporté les corrections de pression atmosphérique. Le pyromètre potentiomètre permet d'apprécier 3/10 de degré.

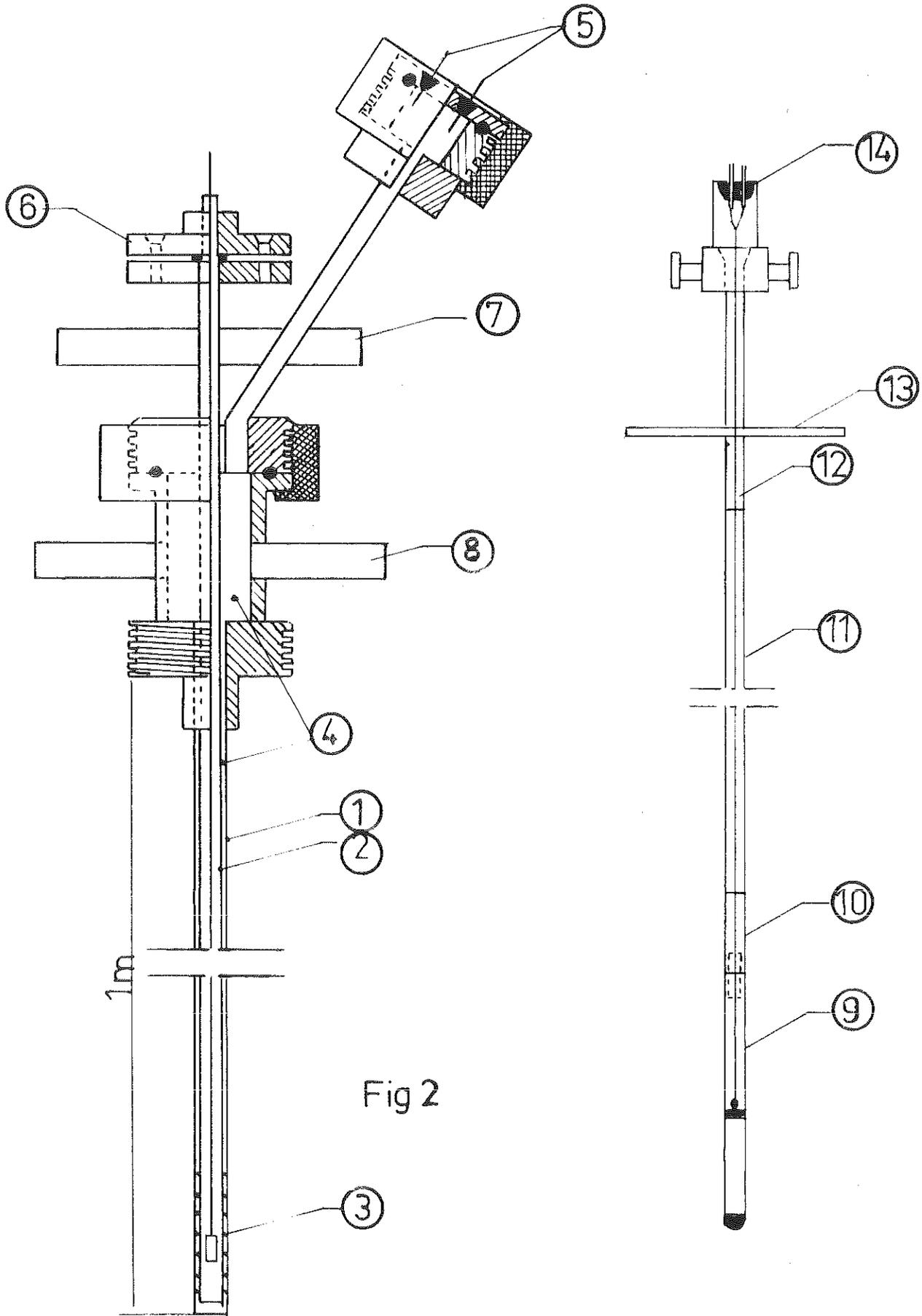
§ III - L'échangeur basse température :

Nous disposons d'azote, hydrogène et hélium liquides fournis par le Laboratoire Basses Températures. Ces liquides nous donnent sous pression atmosphérique les points fixes respectifs de 77 ; 20,4 et 4,2° K, et sous pression réduite nous pouvons atteindre 65, 15 et 2° K environ. Les températures intermédiaires jusqu'à l'ambiante sont obtenues en réchauffant l'échantillon. Le problème technique est de construire un appareillage qui permette le chauffage de l'échantillon au-dessus du point d'ébullition du liquide et surtout qui maintienne la température constante pendant le tracé d'une courbe d'aimantation.

a) Détail du montage fig.2 : Ici encore, nous sommes limités par le diamètre intérieur du vase Dewar construit auparavant pour ce montage (16) (fig.3). L'échangeur de température est constitué d'un premier tube de constantan 5,8 x 6 mm (1) plongeant directement dans le liquide réfrigérant. Un second tube de constantan 3,6 x 3,8 mm (2), intérieur au premier, porte la résistance chauffante (3) qui est un fil de constantan bobiné sur une vingtaine de centimètres autour de l'échantillon. Ces deux tubes délimitent une enceinte étanche (4) dans laquelle remontent les fils d'arrivée et de départ du courant de chauffe. Ces deux fils sortent de l'appareil par deux perles de verre étanches (5).

Le tube (2) est lui-même une enceinte qui sera rendue étanche par un presse étoupe à joint torique (6) quand le porte-échantillon aura pris sa place à l'intérieur

Echangeur de températures



de l'ensemble. Les tubes (7) et (8) en laiton servent à faire le vide dans les enceintes et à laisser pénétrer les gaz d'échange, de l'hélium en général.

La température est mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique dont la soudure est proche de l'échantillon. Mais, à part les points fixes 4,2 ; 20,4 et 77° K cette température n'est pas uniforme sur toute la course de l'échantillon, nous devons donc extraire le couple en même temps que la substance, et pour cela le placer à l'intérieur même de la tige d'extraction.

En conséquence, celle-ci (fig. 2 bis) sera creuse. Elle sera constituée, en plus du porte échantillon en plexiglass non magnétique (9), d'abord d'un tube de cuivre (10) sur lequel se visse le plexiglass, puis d'une longue tige de constantan (11) qui évite les pertes par conduction, enfin d'un tube de laiton (12) sur lequel sera serrée la barrette (13) qui permet l'extraction. La tige (11) est percée de trous qui laissent entrer le gaz d'échange, mais nous devons la fermer au sommet, ce qui oblige le couple à sortir par une perle de verre bifilaire étanche (14).

b) Régulation de la température : Nous disposons donc du système qui permet de faire varier la température à partir des points fixes des liquides réfrigérants. Le mode opératoire est le suivant : nous introduisons, dans le vase Dewar de l'azote liquide (ou de l'hydrogène, ou de l'hélium) et dans les enceintes (2) et (4) de l'hélium gazeux, qui prend la température du liquide et par suite refroidit par conduction l'échantillon. Nous isolons l'échantillon de la source froide en vidant l'enceinte (4), et chauffons au moyen de la résistance (3) jusqu'à obtenir la température désirée.

Le problème consiste alors à maintenir cette température constante pendant le tracé d'une courbe d'aimantation, soit une demi-heure environ. Or chaque extraction amène l'échantillon vers une région plus froide et nous ne retrouvons la température initiale qu'au bout d'une ou même plusieurs minutes. Ce phénomène s'accroît quand on s'éloigne des points d'ébullition des liquides réfrigérants. Si l'on veut éviter une longue attente entre chaque mesure, il est nécessaire de chauffer davantage pendant un court laps de temps. Cette condition imposerait à l'opérateur des contrôles fastidieux. G. Rimet (14) a élégamment résolu le problème par une régulation automatique commandée par des cellules photoélectriques. Nous ne faisons ici que rappeler le principe de ce montage :

La température T_0 sera obtenue par passage d'un courant dans la résistance de chauffage R . Pendant les mesures, au moyen des deux circuits R_2 et R_3 on peut régler l'intensité ^{entre} $I + \Delta I$ et $I - \Delta I$. Le couple C est relié au pyromètre, potentiomètre et à un galvanomètre de table dont le zéro est réglé à la température T_0 .

Deux cellules photoélectriques placées sur la règle du galvanomètre, commandent un relais électronique (15) qui déclenche les circuits R_2 ou R_3 suivant que l'on a besoin de chauffer ou de refroidir.

L'expérience a montré que, pour notre montage, la régulation n'était pas nécessaire jusqu'à 200° K environ. Après chaque extraction, la température varie très peu et revient très rapidement à sa valeur. Mais à partir de 200° K et jusqu'à l'ambiante, nous nous trouvons dans une zone d'instabilité où la régulation est indispensable ; nous devons même, dans cette zone, pomper continuellement pour maintenir un vide excellent dans l'enceinte (4) ; cette difficulté vient de ce que le vide d'isolement est fait entre deux parois très proches.

c) Mesure de la température : elle se fait au moyen du couple cuivre-constantan depuis la température de l'hydrogène liquide jusqu'à l'ambiante. Nous apprécions facilement le quart de degré avec ce couple. Au-dessous de 20° K, la variation de f.e.m. du thermocouple par degré est très faible et la précision n'est plus suffisante. Il faut utiliser la soudure cuivre-or-cobalt. Les mesures que nous avons effectuées ne présentaient pas de particularités entre 2 et 20°K, aussi nous sommes-nous contentés des points fixes d'ébullition sous pression atmosphérique (20,4 et 4,2° K) et sous pression réduite (15 et 2° K), qui nous donnaient quatre points sur une gamme de 20 degrés.

B) MESURE DES SUSCEPTIBILITES PARAMAGNETIQUES -

Les mesures des susceptibilités en fonction de la température sont faites au moyen d'une balance de translation du type Foex et Fofér, mise au point par R. Aléonard (3) (fig.4). L'attraction, dans un champ non uniforme, de l'échantillon à mesurer, est équilibrée par l'attraction dans le champ d'un aimant permanent, d'une bobine de compensation parcourue par un courant ajustable. La bobine de compensation

Balance de translation

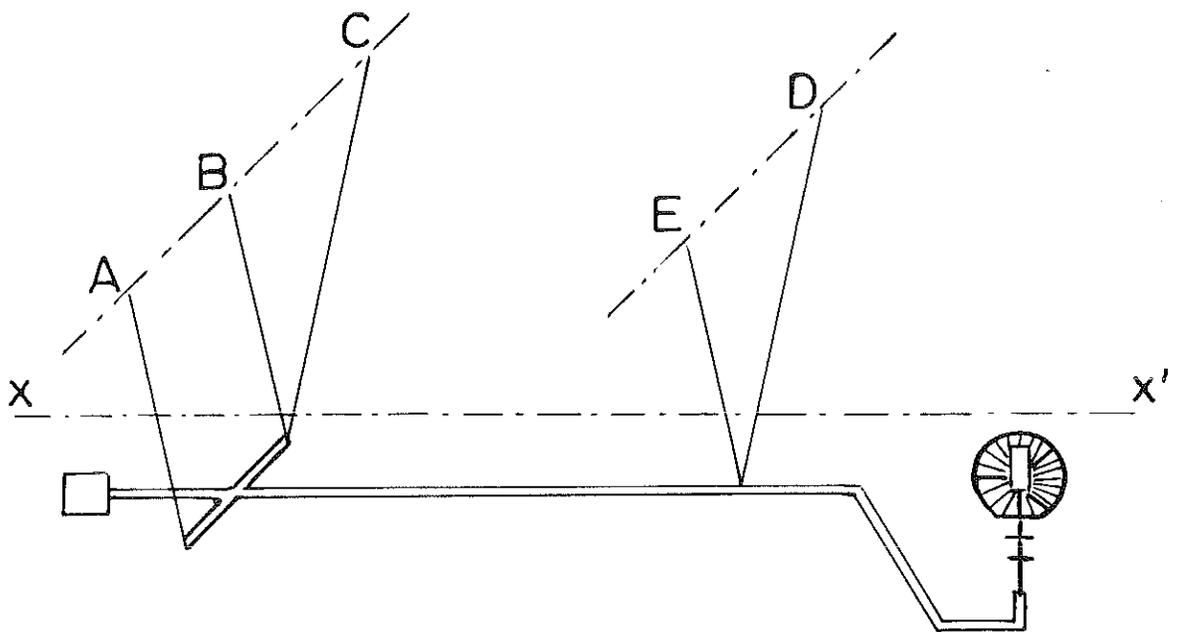


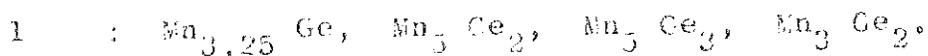
Fig4

et l'échantillon sont placés aux deux extrémités d'un fléau suspendu par cinq fils, ne lui accordant qu'un degré de liberté suivant la direction du gradient du champ. Le champ non uniforme est créé par un électro-aimant dont les pôles ont une forme appropriée. La valeur moyenne du champ auquel est soumis l'échantillon est de l'ordre de 5.200 G. Le courant de compensation passe dans une résistance étalon aux bornes de laquelle est branché un potentiomètre : on ramène ainsi les mesures de force à des mesures de différence de potentiel. L'échantillon est placé dans une ampoule de quartz dans laquelle on peut éventuellement faire le vide ; cette ampoule est ensuite placée dans une nacelle en alumine solidaire du fléau de la balance. Un four dont on peut régler la température recouvre la nacelle. La mesure des températures est faite à l'aide d'un couple platine, platine rhodié. La nacelle, la tige qui la supporte, le couple thermoélectrique et l'ampoule de quartz ont une susceptibilité importante qui s'ajoute à celle de l'échantillon ; il y a lieu de faire des corrections. Nous avons utilisé l'étalonnage en valeur absolue et la courbe de correction de susceptibilité du support effectués par R. Aléonard.

- Deuxième Partie -

- PREPARATION DES ALLIAGES Mn-Ge -

Nous disposons de manganèse électrolytique (99,9 %) fourni par les établissements MERCK et de germanium spectrographiquement pur des usines de la Vieille Montagne. Notre but est de préparer les 4 composés intermétalliques définis par Zwicker



Deux structures seulement sont connues :

- Celle du $\text{Mn}_{3,25} \text{Ge}$, déterminée par Zwicker (1) est du type DO_{19} . Le réseau hexagonal compact a pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,336 \text{ \AA} \\ c &= 4,365 \text{ \AA} \end{aligned}$$

- Celle du $\text{Mn}_5 \text{Ge}_3$ qui est du type D8_8 (L. Castelliz (2)) avec pour constantes du réseau :

$$\begin{aligned} a &= 7,184 \text{ \AA} \\ c &= 5,053 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces deux structures nous ont servi de contrôle pour nos essais. La préparation s'est avérée extrêmement délicate, et malgré les diverses méthodes que nous avons utilisées, nous ne sommes jamais parvenus à obtenir exactement les mêmes com

posés que Zwicker et Castelliz. La pureté de nos produits a été vérifiée aux rayons X avec la raie K du fer pour les clichés de poudre Debye-Scherrer (1).

M. J. Barbier-Andrieux (13) a utilisé l'électrolyse ignée pour l'obtention de ces alliages. Pour des mesures magnétiques, il n'est pas possible de nous contenter de cette méthode, les risques d'impuretés étant trop grands. Nous devons réaliser la synthèse directe entre les composants.

Nous avons opéré de trois façons différentes :

- au four à induction
- en ampoules scellées sous vide
- dans des nacelles sous argon

§ IV - Préparation au four à induction :

Les deux métaux sont soigneusement mélangés en proportions stoechiométriques dans un creuset en alumine frittée. Nous avons prévu d'effectuer la préparation en deux temps :

1°) Frittage sous hydrogène pur à 800°C dans un four à résistance de molybdène (2), pendant deux heures.

2°) Fusion sous atmosphère d'argon vers 1200-1300°C, au four à induction, puis coulée sous vide à 1000°C. L'argon était purifié par passage sur du calcium à 400°.

Nous nous sommes heurtés au fait que le frittage ne diminuait pas suffisamment le volume du ~~éclage~~, si bien que lors de la fusion, le creuset d'alumine se brisait et la coulée ^{se faisait} avant que nous le désirions.

(1) Nous remercions M. F. Bertaut qui a mis à notre disposition les installations du Laboratoire des Rayons X.

(2) Nous remercions M. P. Brissonneau qui a mis à notre disposition le four molybdène et le four à induction.

Nous avons pensé prolongé la durée du frittage ; malheureusement le four molybdène devient inutilisable pendant plusieurs mois. Nous avons donc abandonné le frittage, et effectué la fusion directement au four à induction, sous argon. La montée en température n'a pu être réalisée qu'en entourant le creuset d'alumine d'un cylindre de graphite pur qui améliore le couplage inductif.

Si le four à induction permet de faire rapidement un alliage (en une demi-journée, on peut réaliser toute la mise en place, la fusion et la coulée), il présente certains inconvénients :

- Manque de souplesse : les montées et descentes de température sont trop brutales, et comme on ne voit pas ce qui se passe à l'intérieur du creuset, le temps de fusion n'est pas défini. Ceci peut entraîner une forte évaporation du manganèse ainsi que l'a prouvé l'analyse chimique.

- Son usage est très onéreux : en l'absence de petits creusets, nous devons préparer des mélanges de 300 grammes. Or pour nos mesures, il nous suffit de 2 à 3 g d'alliage. Nous avons donc arrêté ces essais après l'obtention de la phase $Mn_{3,25} Ge$ (voir Ch. III, 3ème partie).

§ V - Préparation dans ampoule de quartz sous vide :

Zwicker (1) utilise cette méthode après frittage sous hydrogène au-dessous du point de fusion. K. Yasukochi (4) prépare ses alliages de la même manière, mais sans frittage. Nous opérons de même : le mélange des deux métaux est scellé sous vide dans une ampoule de quartz, puis chauffé à 1100°C pendant 6 heures. Ensuite, chacun des composés est traité thermiquement dans l'ampoule même qui a servi à l'obtenir. Nous détaillerons ces traitements pour chaque alliage.

Ce procédé nous a fourni la phase $Mn_5 Ge_3$ et les deux phases $Mn_5 Ge_2$.

§ VI - Préparation dans nacelle sous argon :

Ch. Guillaud (10) a préparé ainsi les alliages Mn-Sb et Mn-As. Les deux métaux sont mélangés dans une nacelle en alumine frittée, que l'on place dans un four où passe un courant d'argon. Le tout est chauffé pendant deux heures à $1100^{\circ}C$. Les traitements thermiques suivent immédiatement. De multiples essais nous ont indiqué que le manganèse a tendance à se vaporiser en plus grande quantité que le germanium. Pour obtenir les compositions désirées, nous opérons avec un excès de manganèse. Cette méthode nous a fourni la phase $Mn_5 Ge_2$, et la phase $Mn_{3,25} Ge$.

=====

- Troisième Partie -

- LES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

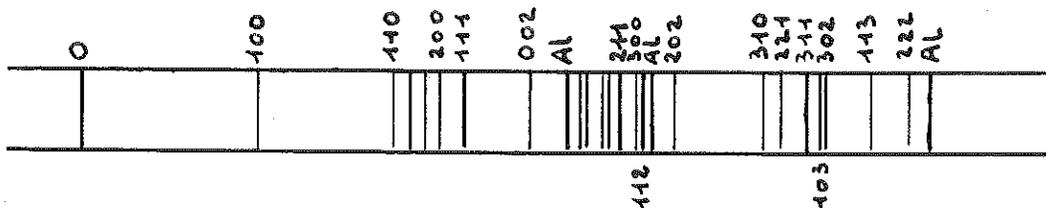
CHAPITRE I - RESULTATS CONCERNANT LE Mn_5Ge_3

Cette phase est la seule qui soit ferromagnétique. Nous avons déterminé pour cet alliage, une aimantation à saturation absolue spécifique de l'ordre de 105 u.è.m., et un point de Curie ferromagnétique $\theta_f = 20^\circ C$.

a) Préparation :

Le Mn_5Ge_3 a été préparé dans une ampoule de quartz scellée sous vide, par la méthode générale exposée au § V. Le mélange est chauffé pendant 6 heures à 1100 °C, puis amené à 850° en une demi-journée et laissé à cette température deux jours, enfin trempé brusquement à l'eau à 850°C.

Le produit obtenu irisé est très friable : il se brise facilement sous les doigts. Le cliché de poudre Debye-Scherrer n'est pas exactement celui annoncé par L. Castelliz ; en effet, si la plupart des raies s'indexe très exactement avec les constantes du réseau $a = 7,184 \text{ \AA}$, $c = 5,056 \text{ \AA}$, il reste des raies inconnues, de faible intensité. Cependant cette phase a été obtenue à deux reprises, dans deux ampoules identiques qui ont suivi le même traitement thermique.



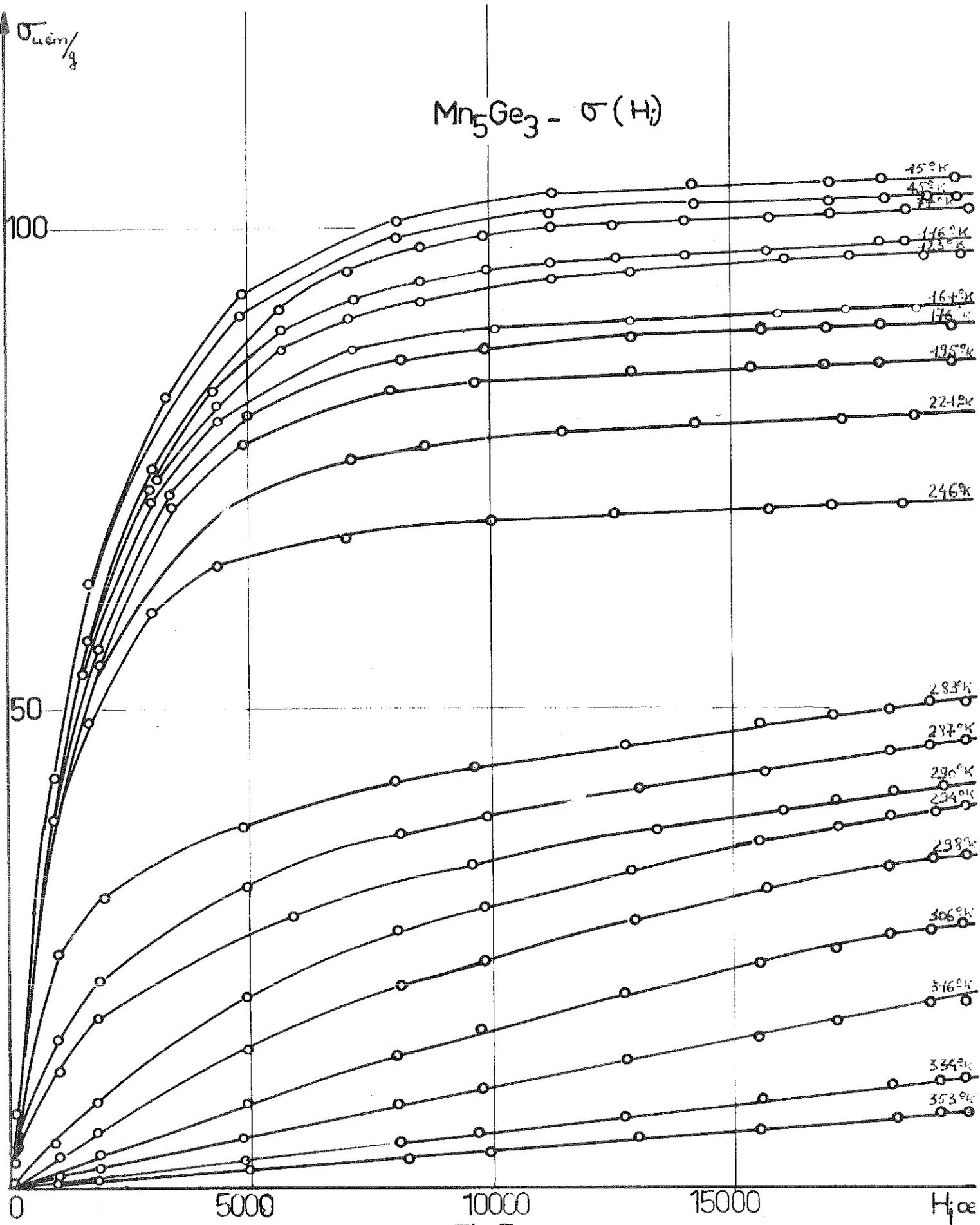


Fig. 7

b) Détermination de l'aimantation spontanée spécifique :

Les figures 5 et 6 représentent les variations à 15° K et 77° K de l'aimantation spécifique σ en fonction du champ intérieur H_i , de son inverse $\frac{1}{H_i}$ et de l'inverse de son carré $\frac{1}{H_i^2}$. La figure 7 donne les variations isothermes de σ en fonction de H_i . Ces différentes courbes montrent qu'il n'est pas possible de déterminer σ_s avec précision. Cependant, en comparant les courbes (σ, H_i) et $(\sigma, \frac{1}{H_i^2})$ on peut déterminer une valeur approchée de l'aimantation spontanée σ_s avec une précision que nous estimons de l'ordre de 2 % (Tableau I).

Quand la température devient supérieure à 280° K, l'influence du paramagnétisme se fait sentir car nous approchons du point de Curie (cf § suivant). L'allure des courbes $\sigma(H_i)$ se modifie, d'autant plus que la température augmente. Et finalement nous obtenons des droites pour $T > 300^\circ$ K. Dans cette zone de température, entre 280 et 295° K σ_s s'obtient en extrapolant les courbes $\sigma(H_i)$ jusqu'à $H_i = 0$.

c) Détermination du point de Curie ferromagnétique θ_f

La détermination est imprécise si l'on utilise sa propriété fondamentale d'être la température de disparition de l'aimantation spontanée. Nous conviendrons avec R. Pauthenet (7) de prendre pour point de Curie la température moyenne des points d'inflexion des courbes $\sigma(T)$ à champ constant et faible. La figure 8 où l'on a tracé $\sigma(T)$ pour les champs intérieurs 120 et 1000 oersteds nous donne $\theta_f = 20^\circ$ C à un demi-degré près.

Ainsi est justifiée la transformation progressive des courbes $\sigma(H_i)$ en droites (fig. 7) quand la température est supérieure à 290° K.

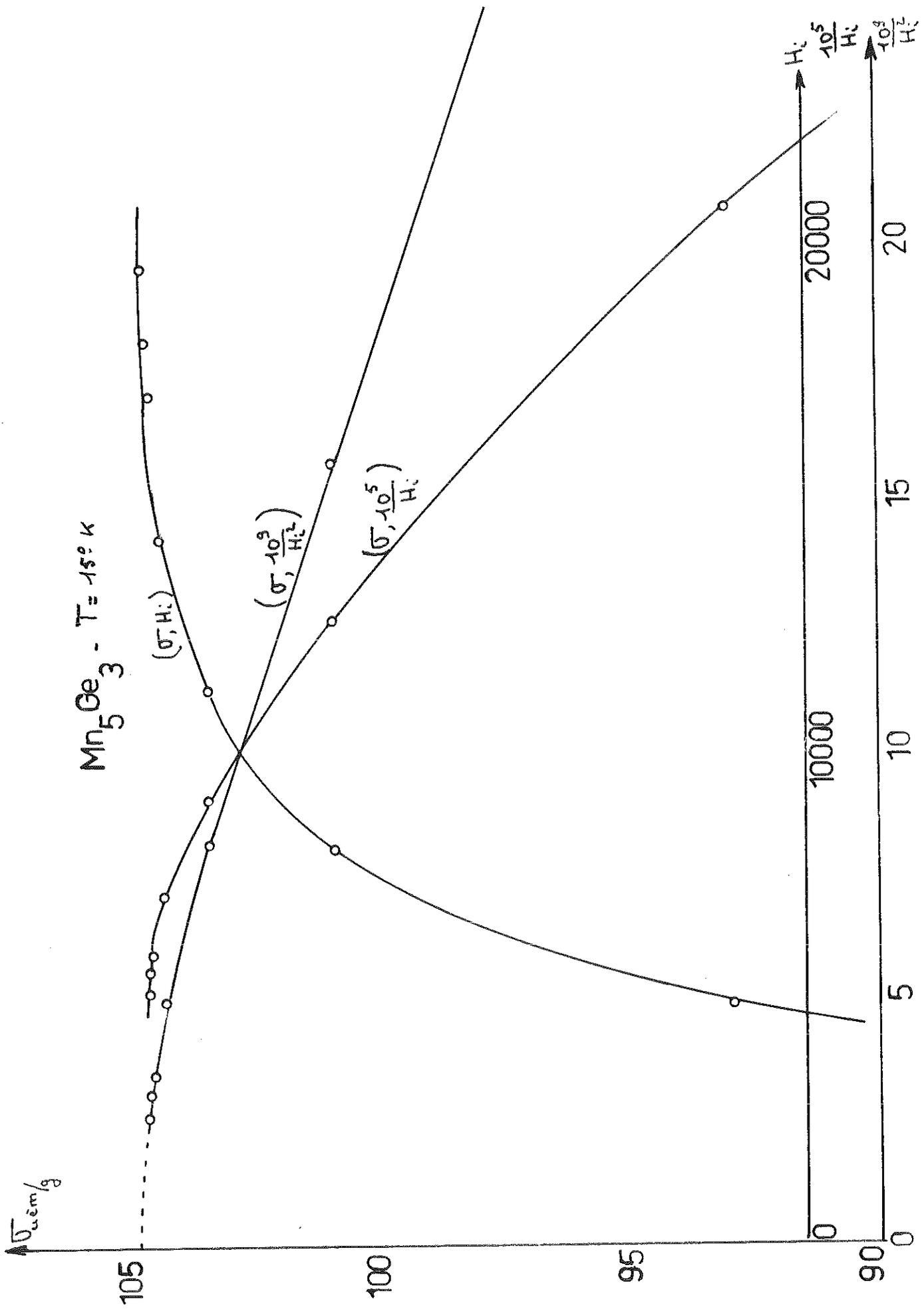


Fig 5

$\Delta \sigma_{\text{em}} / \text{g}$

Mn_5Ge_3

$T = 77^\circ\text{K}$

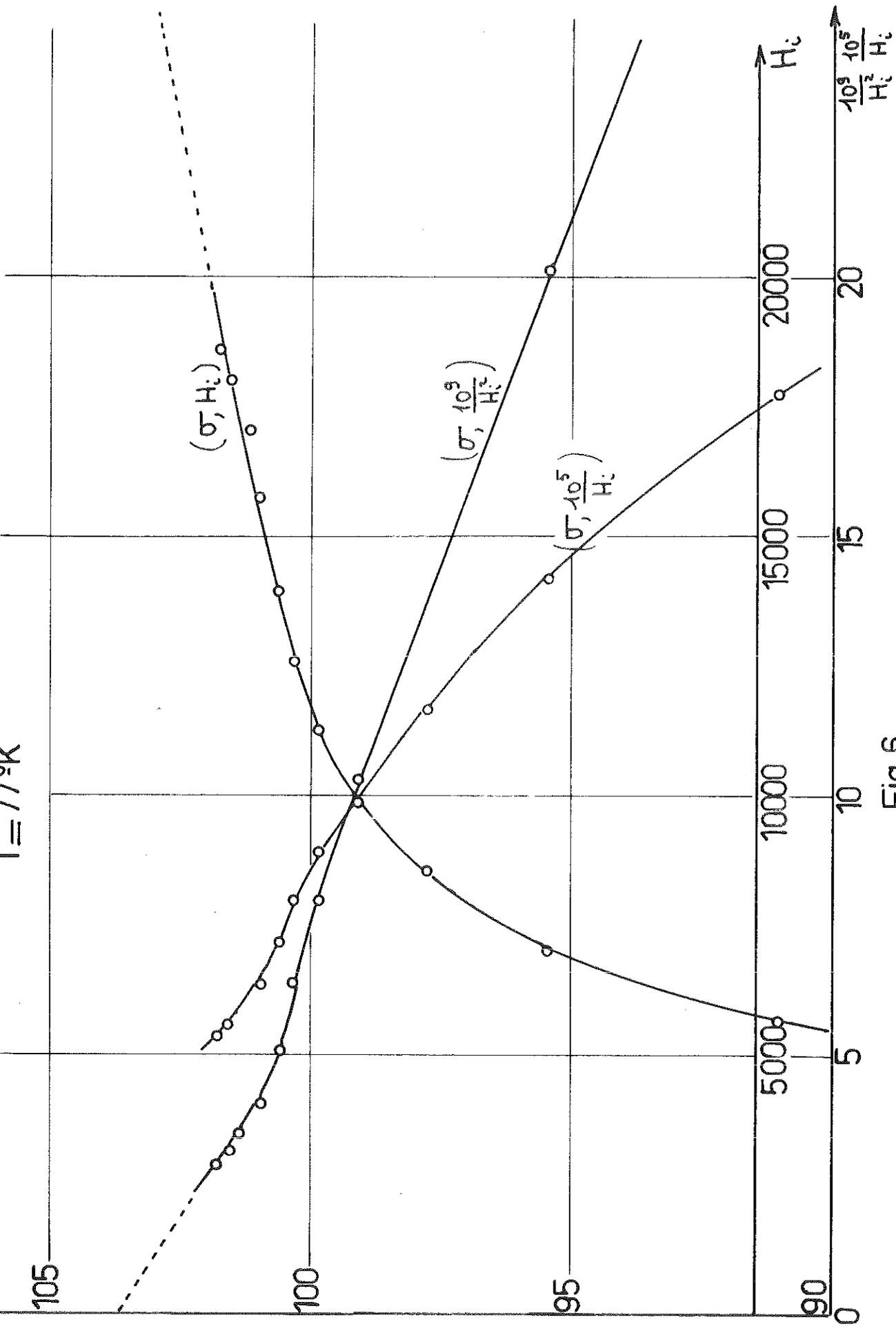
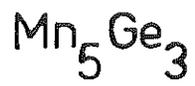


Fig 6



Détermination du point de Curie

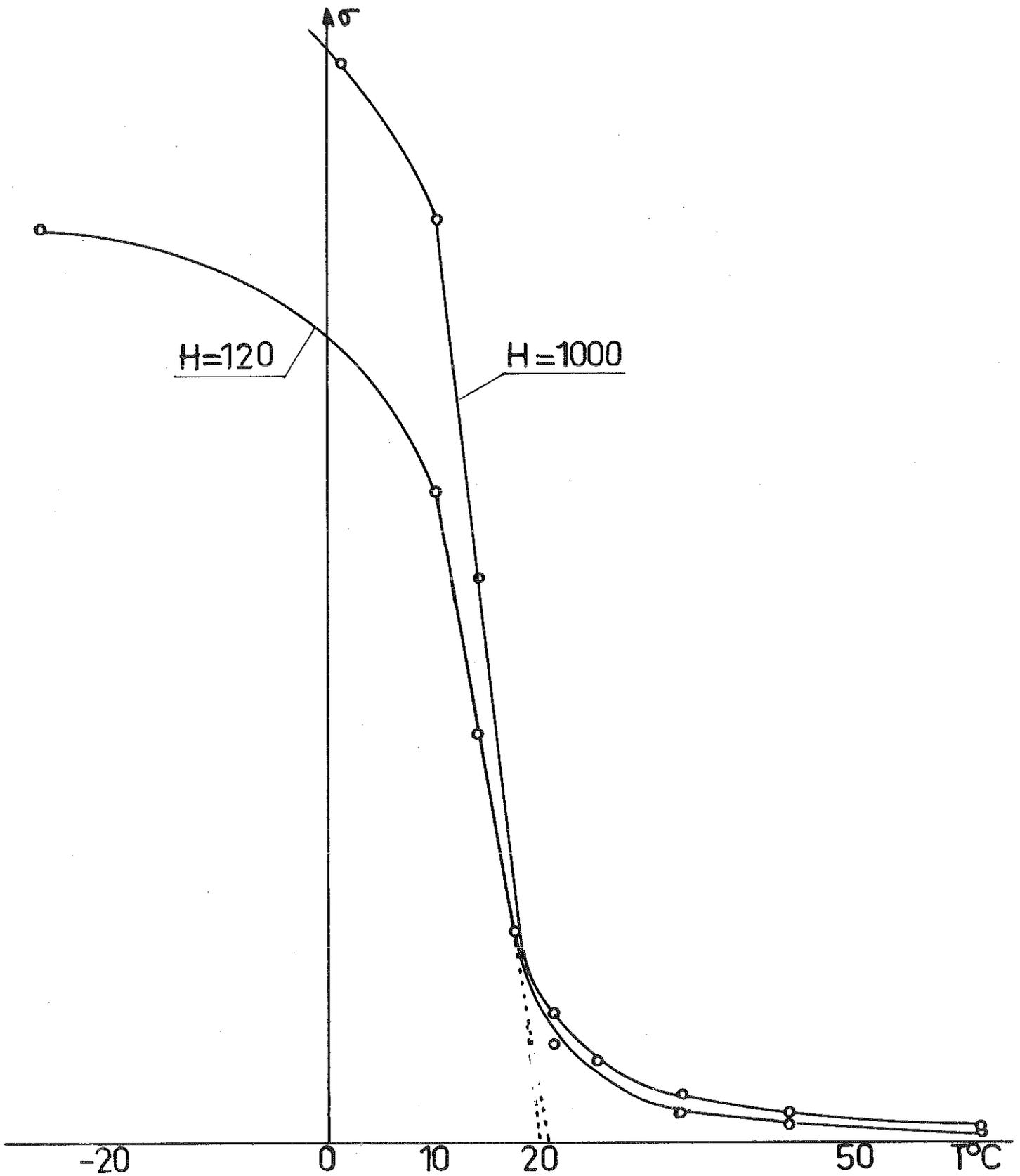


Fig 8

d) Détermination de l'aimantation à saturation absolue spécifique σ_0 :

Par extrapolation de la courbe σ_s (T) jusqu'au zéro absolu, on détermine l'aimantation à saturation $\sigma_0 = 105$ u.è.m.cgs. L'imprécision sur la détermination de σ_s entraîne que σ_0 n'est connu qu'à 2 % près également.

Exprimé en magnétons de Bohr μ_B , ce moment magnétique correspond à $1,85 \mu_B$ par atome de manganèse.

e) Etude du paramagnétisme du $Mn_5 Ge_3$ au-dessus de point de Curie :

Au-dessus du point de Curie ferromagnétique, et jusqu'à $1000^\circ K$, la substance a un comportement paramagnétique classique, l'inverse de la susceptibilité moléculaire suit une loi de Curie-Weiss en fonction de la température. Les valeurs sont données par le tableau I. On détermine ainsi un point de Curie paramagnétique $\theta_p = 335^\circ K$, et une constante de Curie $C = 7,306$, soit $1,46$ par atome de manganèse ; en écrivant que la constante de Curie peut être représentée par

$\frac{\sigma_0^2}{3R}$ ou R est la constante de gaz, on déduit $\sigma_0 = 3,42 \mu_B$
 La loi de Curie-Weiss s'écrit $\frac{1}{\chi_M} = \frac{T - 335}{7,306}$ (fig. 9).

Si on poursuit l'étude paramagnétique au-dessus de $1000^\circ K$, les points s'écartent de la droite, il se produit probablement un changement de phase de la substance, ce qui apparaît quand on fait décroître la température, car on obtient alors une droite parallèle à la première, mais légèrement décalée vers le haut.

CONCLUSION -

De tous les alliages Mn-Ge que nous avons étudiés, la phase $Mn_5 Ge_3$ est celle qui a été la plus facile à mesurer. Car nous verrons par la suite que les autres composés sont très sen-

2

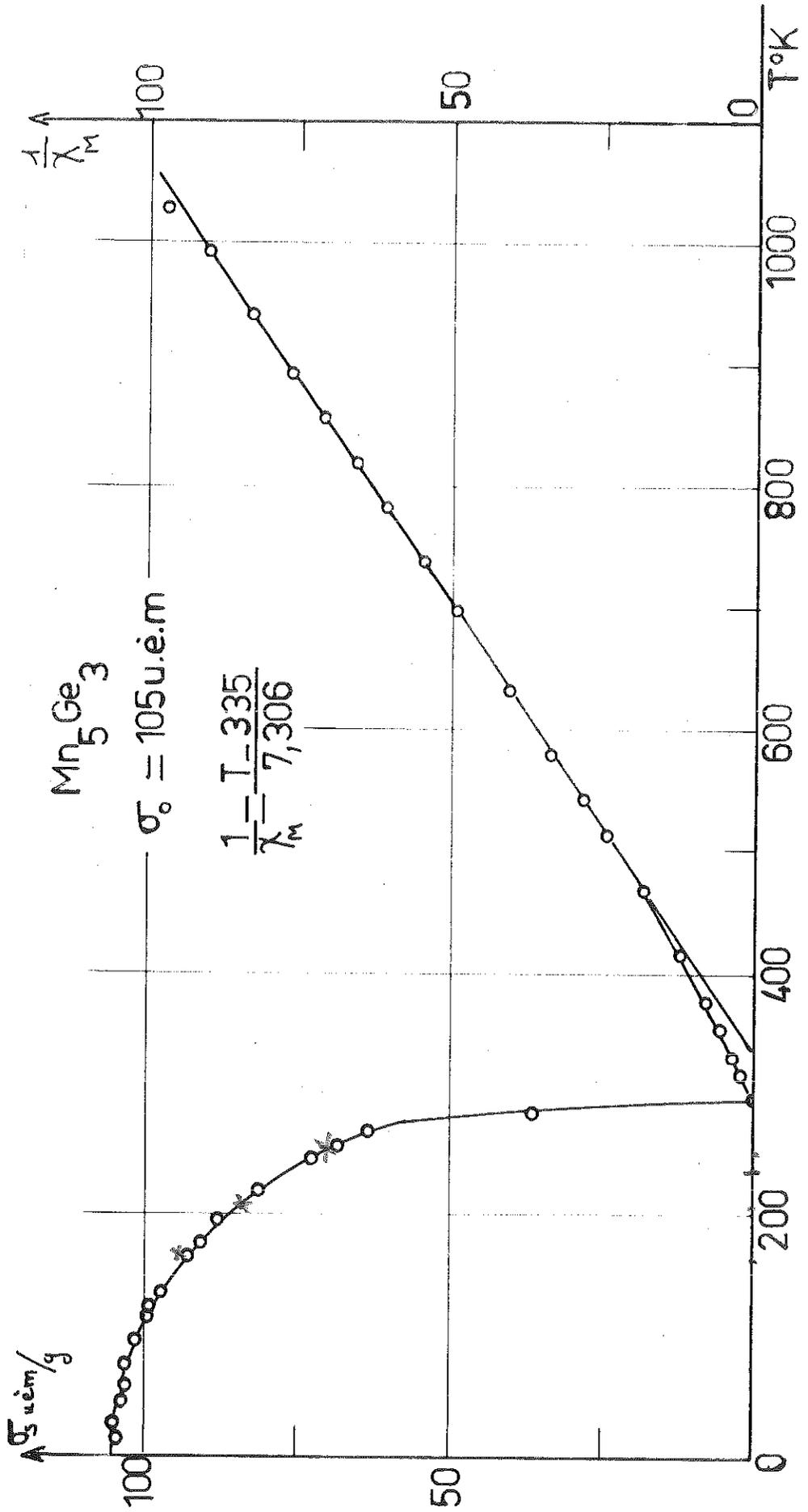


Fig 9

sibles à l'influence de la température. L. Castelliz qui a déterminé la structure du $Mn_5 Ge_3$ a trouvé pour cette phase le point de Curie $\theta_f = 320^\circ K$. Pour notre part, nous avons déterminé ce point à $293^\circ K$.

- T A B L E A U I -

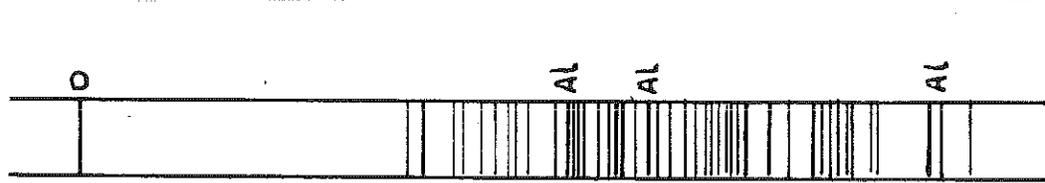
Ferromagnétisme de Mn_5Ge_2		Paramagnétisme de Mn_3Ge_2	
σ_s	T ² K	$1/\chi_M$	T ² K
104,3	15	1,52	309
105,0	20,4	2,06	316,4
104,0	45	3,00	326
103,3	58,5	5,28	353,5
103,6	77,1	7,70	374,7
101,5	95	12,22	414,5
99,6	116	18,63	467,5
99,2	123	24,40	512
97,1	135,3	28,40	541,3
95,4	139,2	33,40	570
92,9	157	40,48	632
91,0	176	49,17	693
88,0	195	54,46	736
81,0	221,5	61,03	782
72,8	246	65,96	819
68,2	256,5	71,35	855
63,3	268,5	76,50	891
		83,33	940
		90,40	991,8
		97,80	1028,5

CHAPITRE II - RESULTATS CONCERNANT LE $Mn_3 Ge_2$

a) Préparation :

Au four à induction ou dans ampoule sous vide, nous n'avons obtenu que des mélanges inhomogènes et incertains, qui se rapprochaient davantage de la phase $Mn_5 Ge_3$ que du $Mn_3 Ge_2$. En effet, d'une part ces produits étaient fortement ferromagnétiques, avec des aimantations à saturation absolue de l'ordre d'une centaine d'u.è.m. par gramme, alors que Zwicker et al (1) ont précisé que seules les phases $Mn_5 Ge_3$ et $Mn_5 Ge_2$ basse température sont magnétiques. D'autre part, la majorité des raies des clichés de rayons X s'indexaient avec les constantes du réseau de $Mn_5 Ge_3$.

Finalement, le $Mn_3 Ge_2$ a été préparé dans une nacelle sous atmosphère d'argon, avec un excès de Mn. Le mélange est fondu à $1100^\circ C$ pendant deux heures, puis refroidi par paliers en trois jours jusqu'à $600^\circ C$. La structure cristallographique de ce produit n'étant pas déterminée, nous ne pouvons que noter, avec Zwicker, que le diagramme de poudre est très riche en raies.



b) Les mesures magnétiques :

Nous avons tracé les isothermes $\sigma(H)$ depuis la température de H_2 liquide jusqu'à l'ambiante. Nous distinguons trois familles de courbes :

- A des températures inférieures à 130° K, la courbe d'aimantation est d'un type tout à fait particulier (fig. 10) : dans un champ nul, l'aimantation est nulle; elle croît proportionnellement au champ jusqu'à des champs de l'ordre de 1000 Oe, puis présente une concavité tournée vers l'axe des ordonnées. Dans les champs forts, l'aimantation est plus importante quand la température croît. Nous définissons une susceptibilité χ égale au coefficient angulaire de la tangente à l'origine à la courbe $\sigma(H)$; elle est constante dans l'intervalle des températures considéré. Nous avons reporté (fig. 11) la variation $\frac{1}{\chi_M}(T)$.

- Entre les températures de 130° K et l'ambiante, les courbes ont la même allure (fig. 12), mais dans un champ nul il apparaît un terme ferromagnétique σ_0 que l'on détermine en prenant l'ordonnée à l'origine de la courbe $\sigma(H)$. Ce terme ferromagnétique passe par un maximum égal à 1,56 u.è.m./g à 180° K et s'annule à 290° K. Comme précédemment, le coefficient angulaire de la tangente à l'origine à $\sigma(H)$ nous définit une susceptibilité qui maintenant n'est plus une constante. Nous avons reporté (fig. 11) la variation $\sigma_0(T)$.

- Au-dessus de la température ambiante, la substance est paramagnétique ainsi que le montre la courbe $\sigma(H)$ tracée à 290° K (fig. 13). Les susceptibilités sont alors mesurées à la balance de translation. Nous avons reporté (fig. 11) la variation $\frac{1}{\chi_M}(T)$. Les courbes à températures croissantes et décroissantes sont superposables. La variation

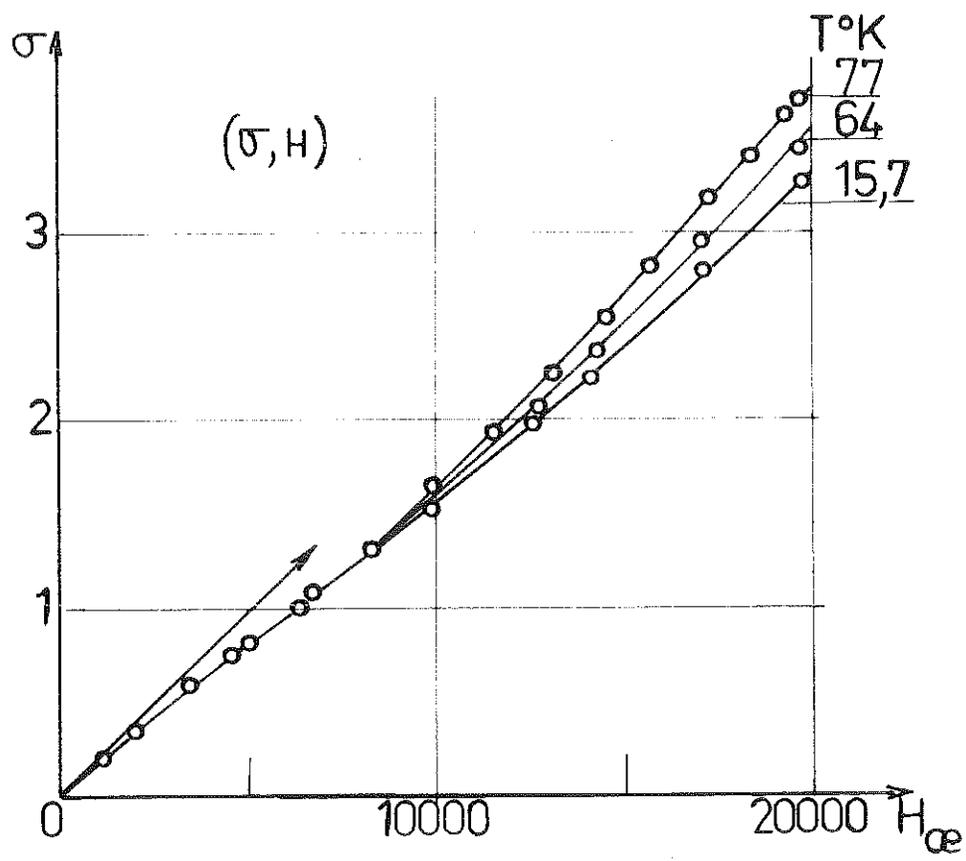


Fig 10

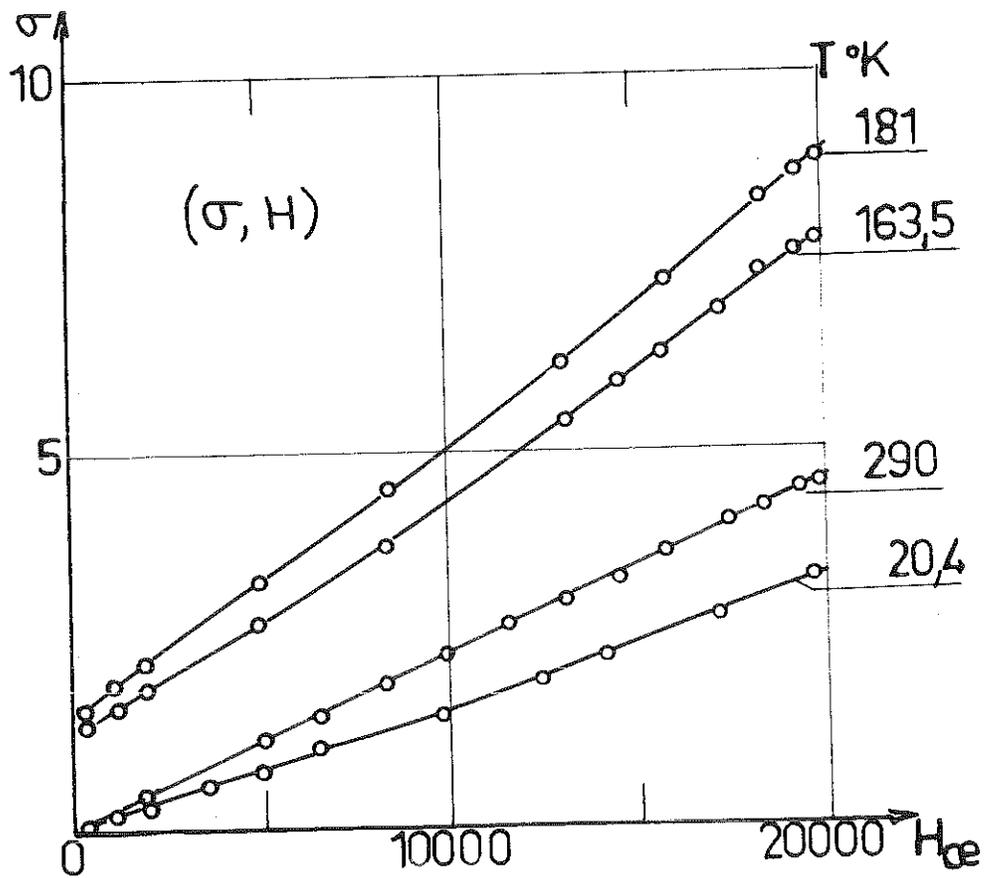


Fig 12

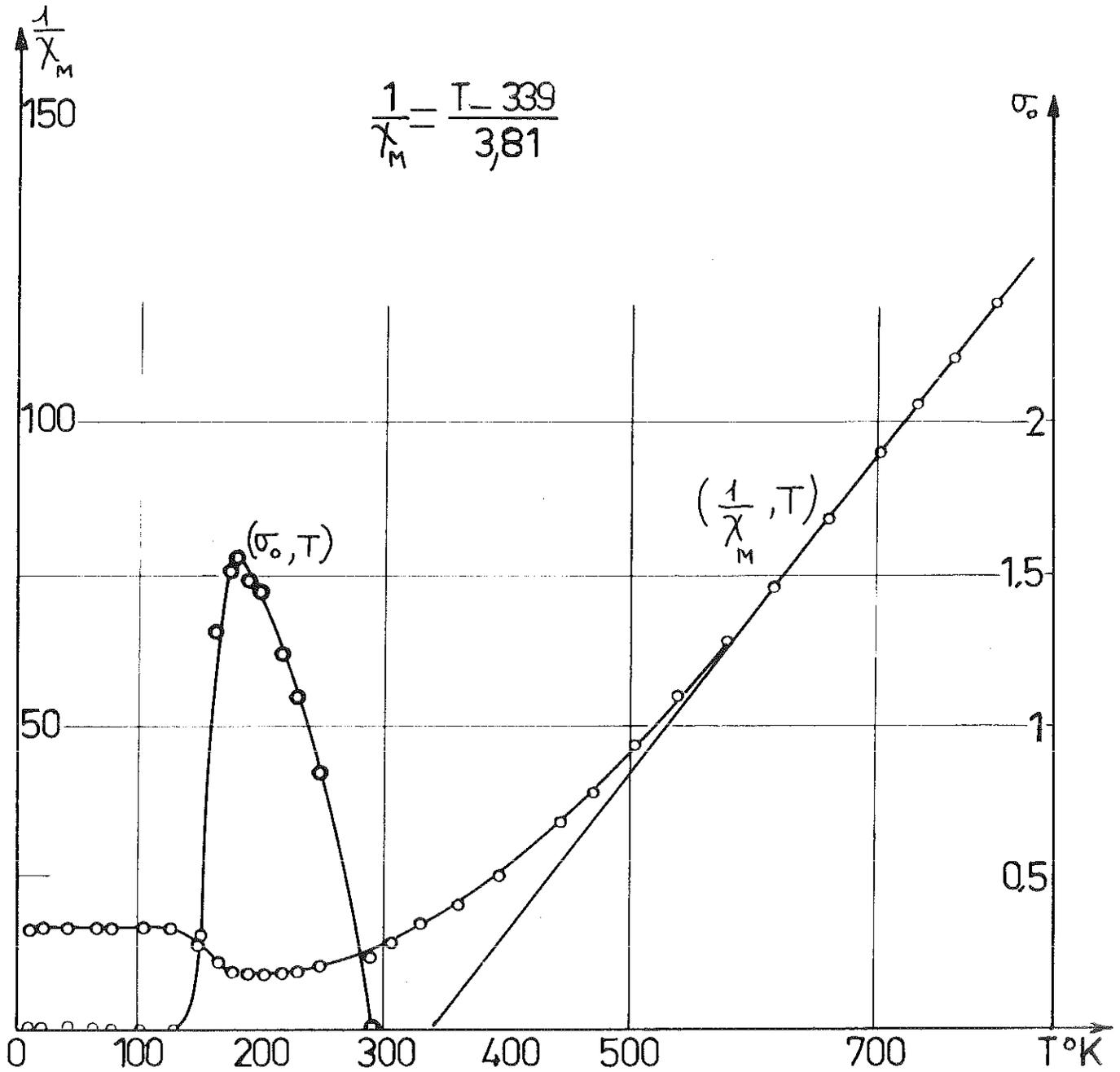


Fig 11

présente une courbure étalée sur un grand intervalle de températures, puis tend vers une droite d'équation $\frac{1}{\chi_M} = \frac{T - 339}{3,81}$

qui permet de définir un point de Curie paramagnétique Θ_p positif à 339° K, et une constante de Curie moléculaire de 3,81, soit 1,27 par atome de manganèse, et un moment à saturation absolue σ_0 de 3,19 μ_B

Nous avons représenté (fig. 14) les courbes de variations $\sigma(T)$ à champ constant, elles présentent des allures semblables à celles obtenues au cours de l'étude de $Fe_2O_3 \alpha$ (20).

c) Conclusion :

Nous avons retrouvé les résultats obtenus par Fakidov et Tsioukin (6); * ils ont observé que dans un champ de 1250 Oe, l'aimantation passe par un maximum vers 170° K, et s'annule à 283° K, à des températures supérieures, la substance est paramagnétique ; par extrapolation de la droite vers laquelle tend $\frac{1}{\chi_M}$ (T) lorsque la température croît, ils ont défini un point de Curie paramagnétique à 300° K.

La valeur constante de la susceptibilité à basse température, l'apparition d'un faible ferromagnétisme superposé font penser à un comportement antiferromagnétique de cette substance, analogue à celui présenté par $Fe_2O_3 \alpha$. L'allure particulière des variations $\sigma(H)$ pourrait être due au fait que l'anisotropie magnétocristalline n'est pas négligeable vis-à-vis du terme d'énergie d'interactions magnétiques. Cependant, la valeur positive du point de Curie paramagnétique est incompatible avec un comportement antiferromagnétique. Il paraît difficile de chercher à présenter une interprétation avant de connaître la structure de ce composé et éventuellement, les changements de structure.

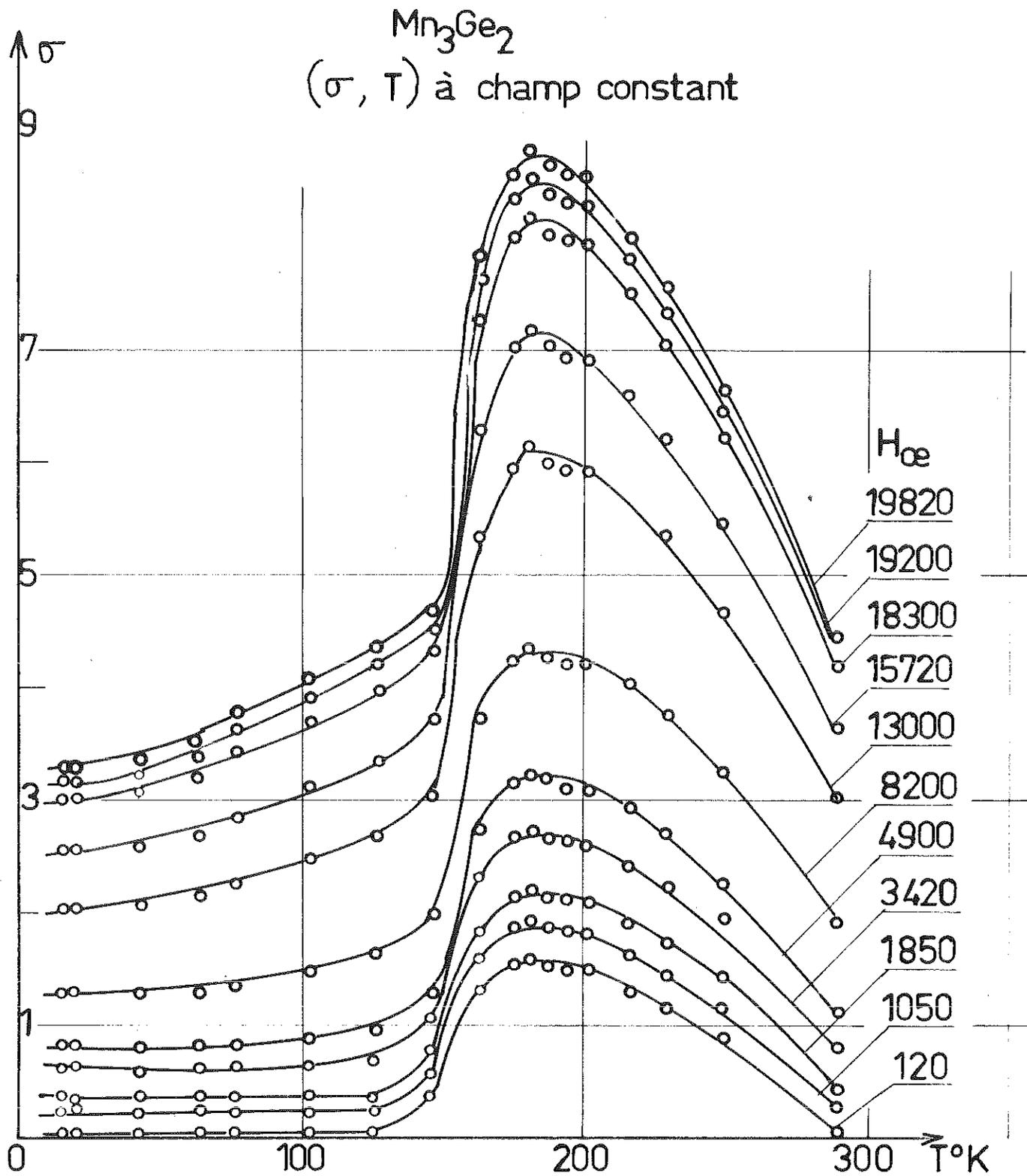


Fig 14

- T A B L E A U II -

σ_0 (T) et $\frac{1}{\chi_M}$ (T) pour la phase Mn_2Ge_2				
T° K	σ_0	$\frac{1}{\chi_M}$	Paramagnétisme	
			T° K	$\frac{1}{\chi_M}$
			306,3	14,83
			329,6	17,10
			360	20,76
14,7	0	16,54	393	25,50
20,4	0	16,54	436	33,36
43	0	16,54	469,3	39,95
64	0	16,54	503	46,90
77	0	16,54	538,5	55,04
103	0	16,54	578,7	64,50
126,5	0	16,54	617	73,88
147	0,34	13,97	660,5	84,96
163,5	1,30	10,92	702,5	95,55
175,2	1,51	9,68	733,7	103,72
180,7	1,56	9,48	763,3	111,34
187	1,48	9,54	796,2	120,13
194	1,44	9,64	712	98,55
201,2	1,44	9,64	652,5	83,45
216	1,24	9,54	583,4	66,45
229	1,08	9,95	506,4	43,36
249,5	0,84	10,96	442,5	34,80
290	0	11,32	387,2	25,06

Températures décroissantes.

CHAPITRE III - RESULTATS CONCERNANT LE $Mn_{3,25}Ge$

a) Préparation :

Elle n'est effectuée au four à induction, par la méthode générale exposée au § 4 : fusion sous argon, coulée sous vide. Puis le produit est scellé dans une ampoule de quartz sous vide, recuit pendant deux jours à 700° C et refroidi lentement jusqu'à 500° C.

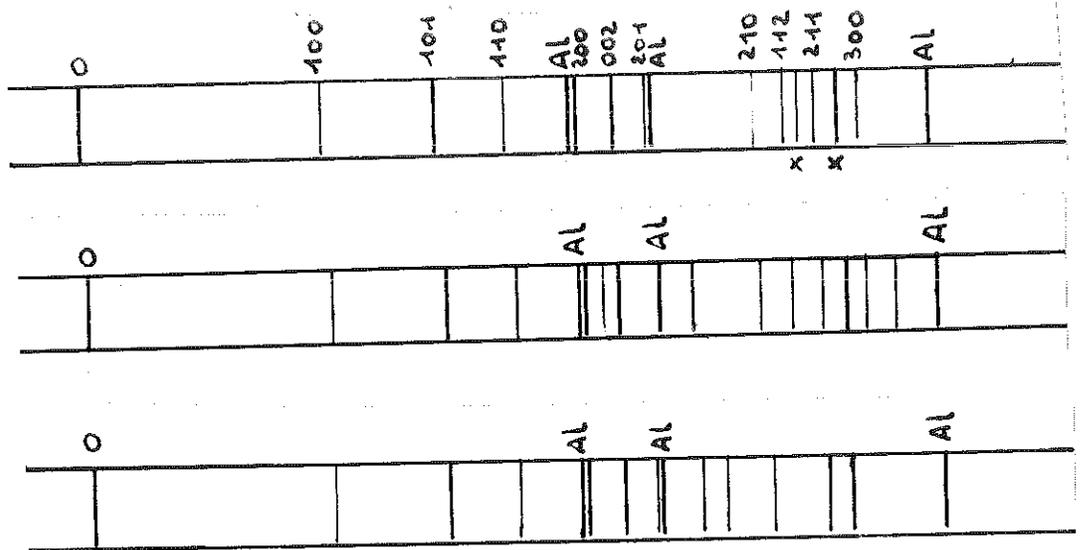
L'alliage ainsi obtenu, de forte densité, est très brillant et très dur, inattaquable à la scie à métaux ou à la lime.

Les raies du diagramme de poudre s'indexent presque toutes avec les constantes du réseau déterminées par U. Zwicker (1)

$$a = 5,336 \text{ \AA}$$

$$c = 4,365 \text{ \AA}$$

Il subsiste cependant quelques raies, que nous n'avons pu éliminer, même en employant d'autres méthodes de préparation, en particulier par fusion dans une nacelle sous argon (cf ci-après c/).



b) Les mesures magnétiques :

La figure 15 montre quelques courbes $\sigma(H)$ à température constante. Il apparaît un terme ferromagnétique dans les champs faibles, ensuite la variation de σ est linéaire avec le champ dans les champs forts ; nous pouvons écrire :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi_g \cdot H.$$

Nous déduisons une susceptibilité χ_g donnée par le coefficient angulaire de la droite ; la figure 16 donne la variation de $\frac{1}{\chi_M}$ en fonction de la température ; nous avons un comportement antiferromagnétique, avec pour températures caractéristiques :

- Le point de Néel $\theta_N = 354^\circ \text{ K}$
- Le point de Curie $\theta_P = -14^\circ \text{ K}$

La droite du paramagnétisme a pour équation :

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T + 14}{2,74}$$

ce qui conduit à une valeur de la constante de Curie de 0,84 par atome de manganèse et à un moment à saturation absolue de 2,59 μ_B

Les valeurs de $\frac{1}{\chi_M}$ sont représentées au tableau III.

Le terme ferromagnétique σ_0 qui est à peu près constant aux basses températures jusqu'à l'ambiante (de l'ordre de 0,76 u.d.m./g) diminue ensuite quand on chauffe la substance, jusqu'à s'annuler au point de Curie ferromagnétique (voir § ci-après).

c) Evolution de la substance avec la température :

La substance évolue quand on la chauffe, ainsi que l'indique la courbe (1) de la figure 17 où nous avons tracé l'aimantation en fonction de la température à champ constant,

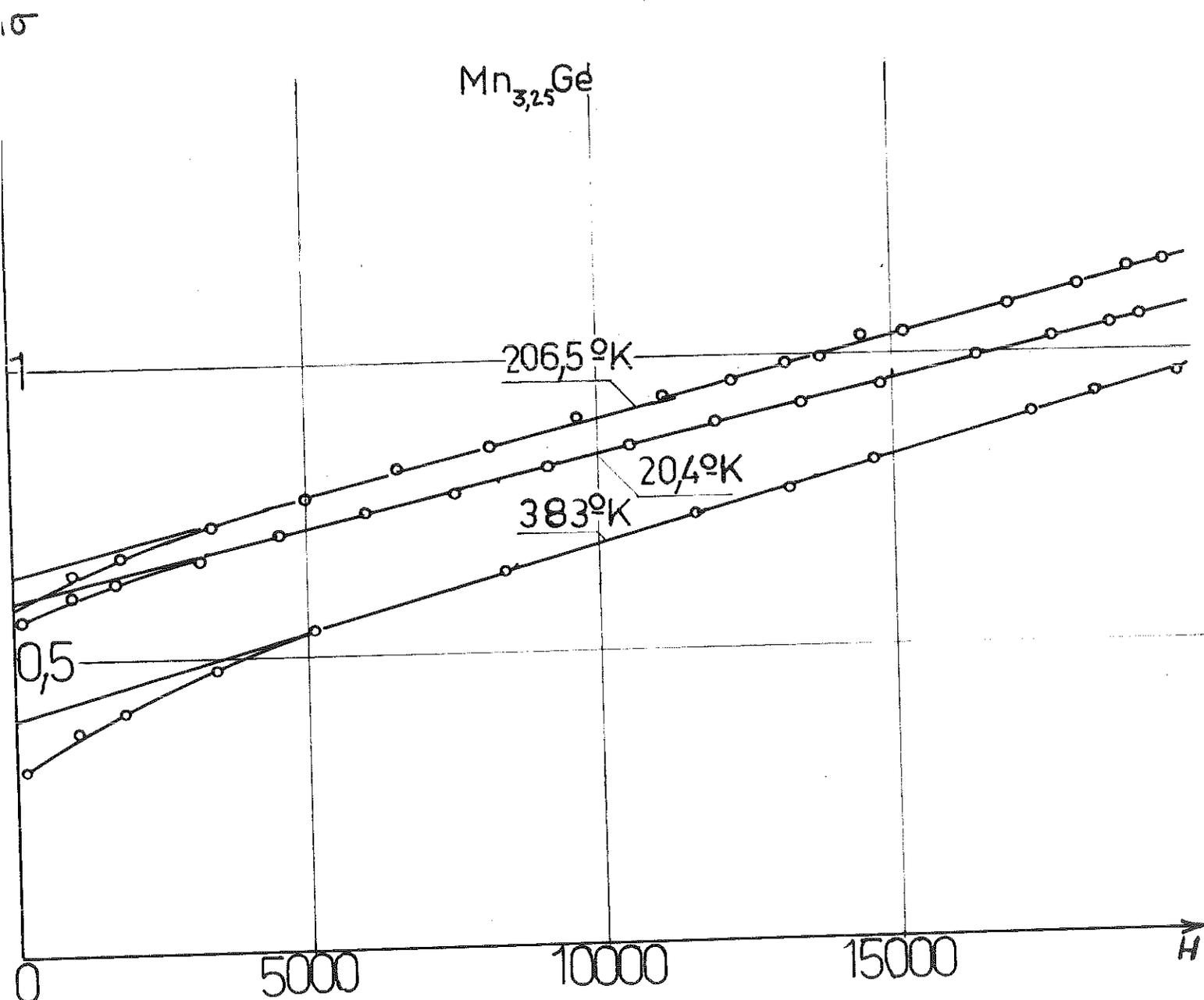


Fig.15

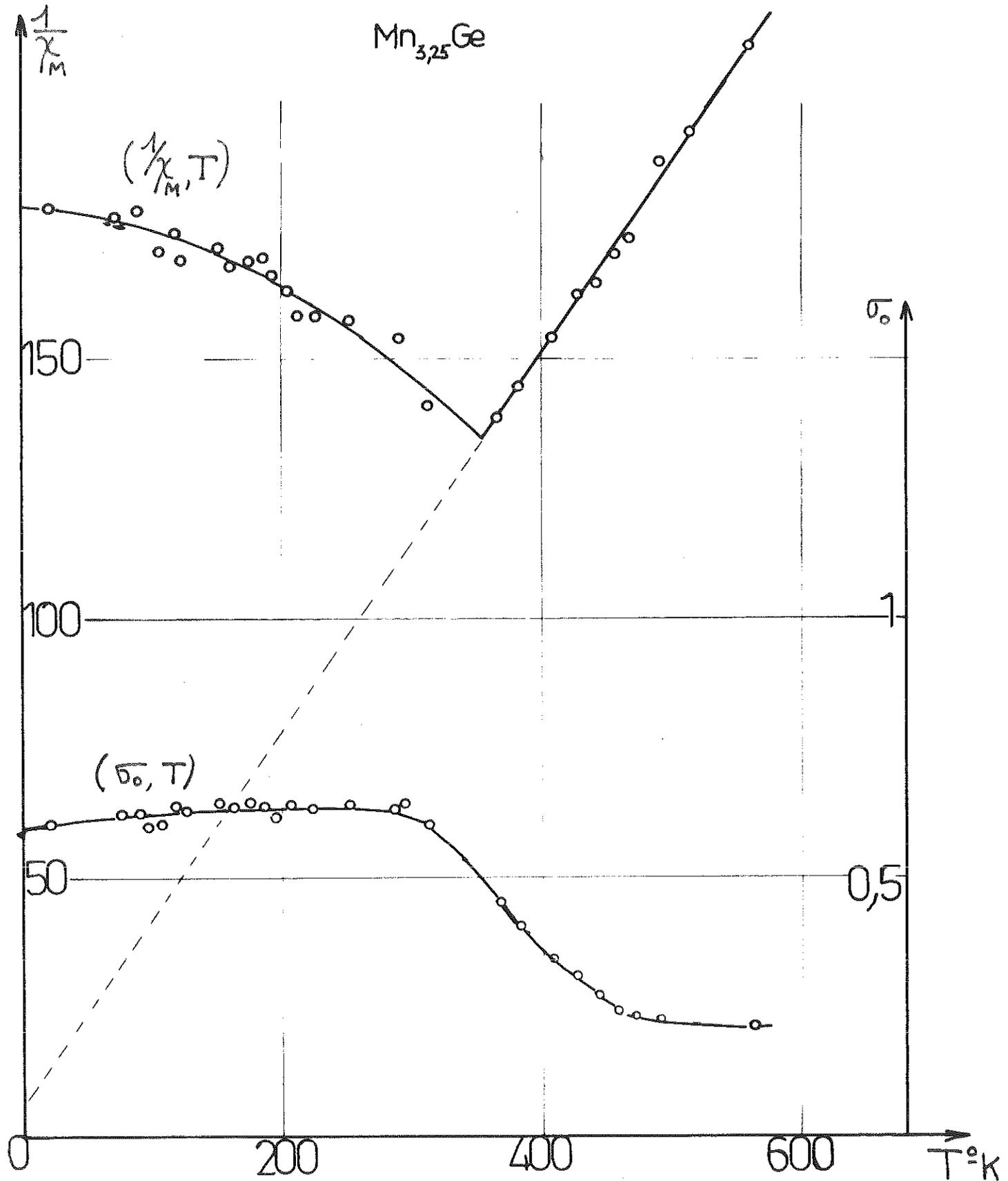


Fig. 16

de l'ordre de 120 Oe. Cette aimantation \bar{S}_m diminue régulièrement jusque vers 550° K puis recroît brutalement pour s'annuler définitivement vers 820° K.

Ce phénomène se produit également, et dans les mêmes zones de températures, avec 2 autres échantillons qui ont été préparés dans une nacelle sous argon (courbes (2) et (3) fig. 17).

Il semble que la substance ne soit pas assez stabilisée par le recuit de 2 jours que nous lui avons fait subir. Il faut probablement un recuit de très longue durée si l'on veut préciser quel est le genre de transformation qui se produit vers 550° K.

d) Paramagnétisme de $Mn_{3,25}Ge$:

L'étude de $Mn_{3,25}Ge$ à la balance de translation n'a donné aucun résultat valable, ce qui n'a rien d'étonnant puisque le composé évolue quand il est chauffé.

CONCLUSION -

Nous observons un comportement antiferromagnétique de la substance. Ne connaissant pas la position des atomes de Mn, nous ne pouvons proposer ~~sa~~ décomposition en deux sous-réseaux ; en admettant qu'elle existe, nous désignerons par n et n' les coefficients de champ moléculaire représentant respectivement les interactions entre atomes appartenant à deux sous-réseaux différents et celles entre atomes d'un même sous-réseau ; les températures de Néel θ_N et de Curie θ_p sont alors données par

$$\theta_N = \frac{C}{2} (+n + n') \quad ; \quad \theta_p = -\frac{C}{2} (n - n') \quad)$$

où C est la constante de Curie moléculaire soit 2,74.

Avec $\theta_N = 254^\circ K$ et $\theta_p = -14^\circ K$, on trouve $n = +124,3$ et $n' = +124,0$. Une étude précédente de ce composé, faite par Yasukochi et al, avait déjà indiqué ce comportement antiferromagnétique, mais avec $\theta_N = 139^\circ K$, $\theta_p = -266^\circ K$ et une

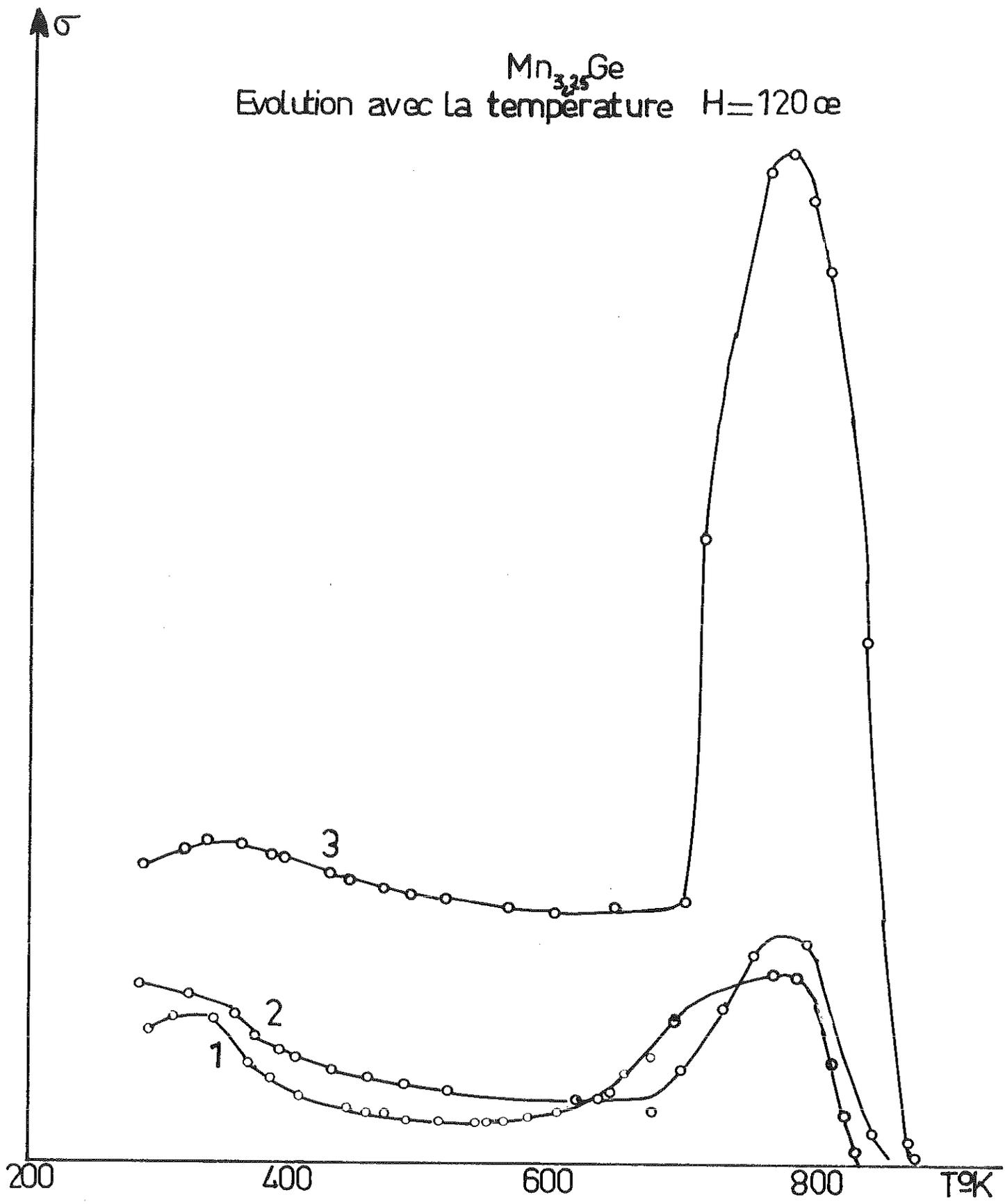


Fig.17

constante de Curie par atome de manganèse de l'ordre de 3,7
ce qui conduit à un moment à saturation absolue de 3,47 μ_B

- T A B L E A U III -

Variations avec la température de σ_0 et $\frac{1}{\chi_M}$ pour $Mn_{3,25}Co$

$T^{\circ} K$	σ_0	$1/\chi_M$	$T^{\circ} K$	σ_0	$1/\chi_M$
30,4	0,604	178,8	292	0,640	137,4
77	0,622	177,0	312	0,600	140,2
90	0,624	178,5	368	0,445	138,5
99,8	0,595	178,8	383,5	0,400	144,2
127,5	0,603	170,5	408	0,340	133,1
118,5	0,638	174,6	426	0,31	132,5
119,5	0,630	179,5	443	0,27	163,7
124	0,635	168,4	457,5	0,24	169,5
152,5	0,646	171,2	469	0,23	172,4
160	0,637	167,6	489	0,23	137,8
175	0,648	168,4	514,5	0,218	193,7
180,5	0,630	169,5	562,5	0,210	210,5
193	0,618	168,0	566,5	0,649	162,8
206,5	0,616	157,4	623,5	0,638	158,2
253,5	0,648	157,6	690	0,626	134,0

CHAPITRE IV - RESULTATS CONCERNANT LE Mn_5Ge_7

U. Zwicker (1) signale pour le composé Mn_5Ge_7 un point de transformation à $630^\circ C$ qui sépare une phase haute température (a) d'une phase basse température (b).

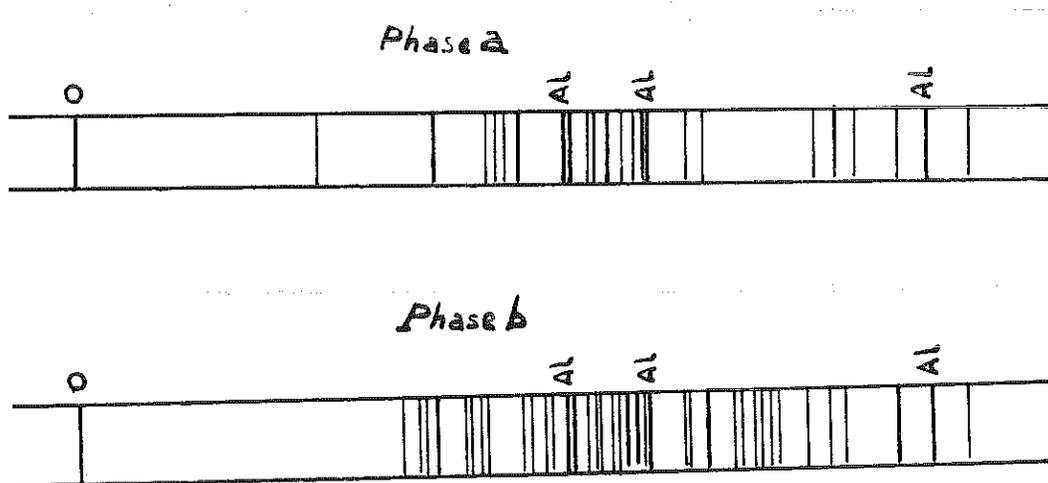
La structure de ces deux phases n'est pas connue. Zwicker note que le diagramme de poudre du produit (a) est du type Ni Al mais possède un autre des raies de surstructure. Le cliché de rayons X de la phase (b) est plus riche en raies, mais la place de celles de (a) y est conservée.

Au point de vue magnétique, Zwicker indique que le composé (b) est fortement magnétique.

Préparation :

Les deux phases ont été obtenues par la méthode générale exposée au § 5, dans une ampoule de quartz scellée sous vide. Le mélange est fondu pendant 6 heures à $1100^\circ C$, puis recuit 2 jours à 750° . Ici intervient la séparation des deux formes :

- La phase (a) est obtenue par trempe à l'eau à 750°
- La phase (b) est obtenue par refroidissement en 2 jours jusqu'à 500° , afin de passer lentement la température de transformation 630° .



A) ETUDE MAGNETIQUE DE LA FORME HAUTE TEMPERATURE -

Nous avons représenté (fig. 18) quelques unes des courbes $\sigma(H)$ à différentes températures. Ici encore nous avons pour $\sigma(H)$ une forme linéaire avec un terme ferromagnétique superposé :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi_g H.$$

Nous déterminons une susceptibilité χ par le coefficient angulaire de la droite et la figure 19^e où nous reportons $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température, nous indique un comportement antiferromagnétique de la substance.

Aux températures élevées, $\frac{1}{\chi_M}(T)$ tend vers la droite d'équation $\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{3,54} + \frac{152}{3,54}$ ce qui conduit à une valeur

de la constante de Curie de 1,10 par atome de manganèse et un moment à saturation absolue de 2,96 μ_B .

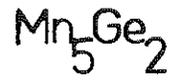
Le tableau IV donne les valeurs de $1/\chi_M$ et de σ_0 en fonction de la température. Ce comportement antiferromagnétique est caractérisé par :

- le point de Néel $\theta_N = 348^\circ K$
- le point de Curie $\theta_p = -152^\circ K$

Si nous supposons, comme pour le $Mn_{0,25}$ Ce qu'il existe une décomposition en deux sous-réseaux, nous pouvons en déduire deux coefficients de champ moléculaire représentant les interactions entre atomes appartenant à deux sous-réseaux différents et celles entre atomes d'un même sous-réseau :

$$\begin{aligned} n &= +90,2 \\ n' &= 35,3 \end{aligned}$$

Le terme ferromagnétique qui apparaît aux basses températures, est constant jusqu'au point de Néel puis diminue mais ne s'annule pratiquement pas. Ceci entraîne qu'il n'a pas été



Phase haute température

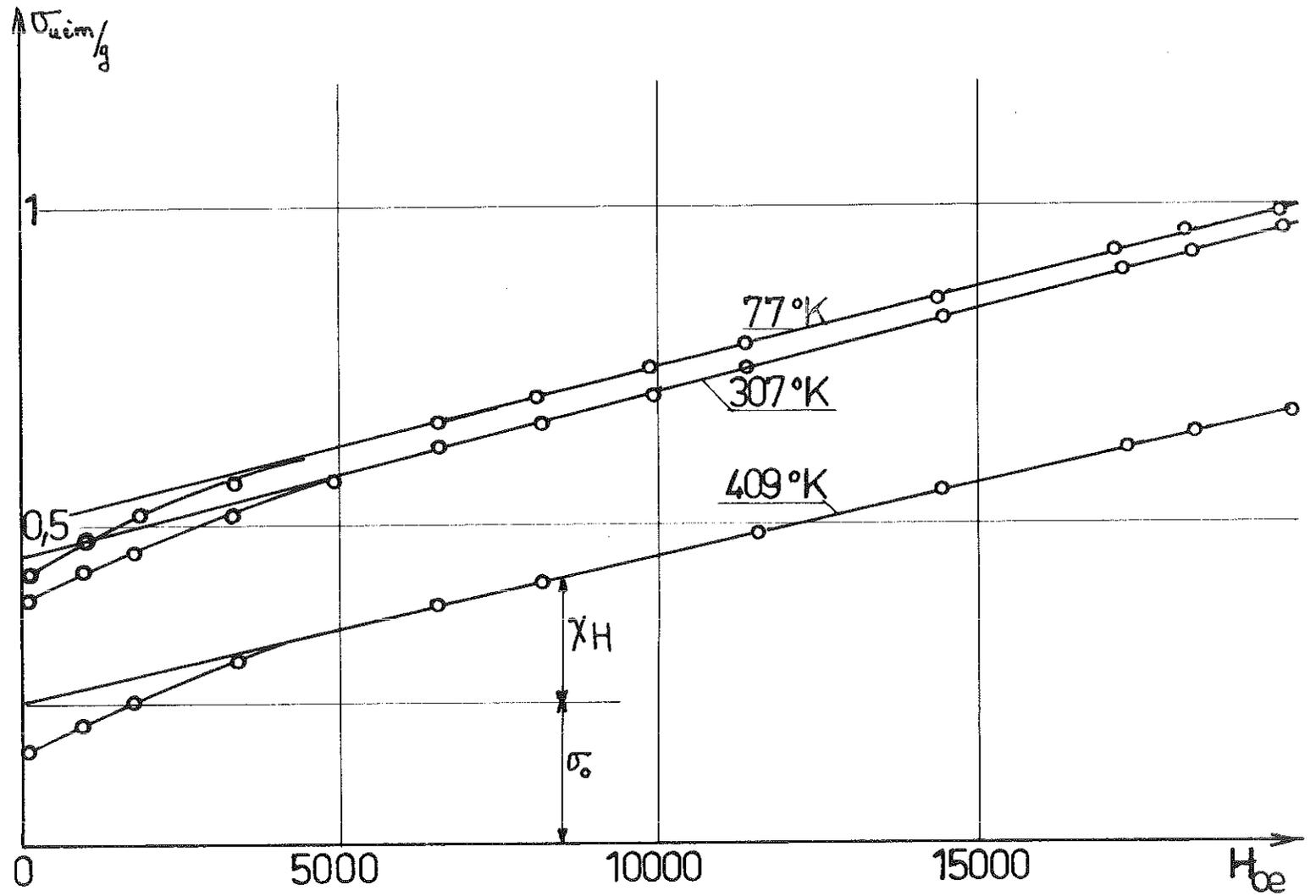


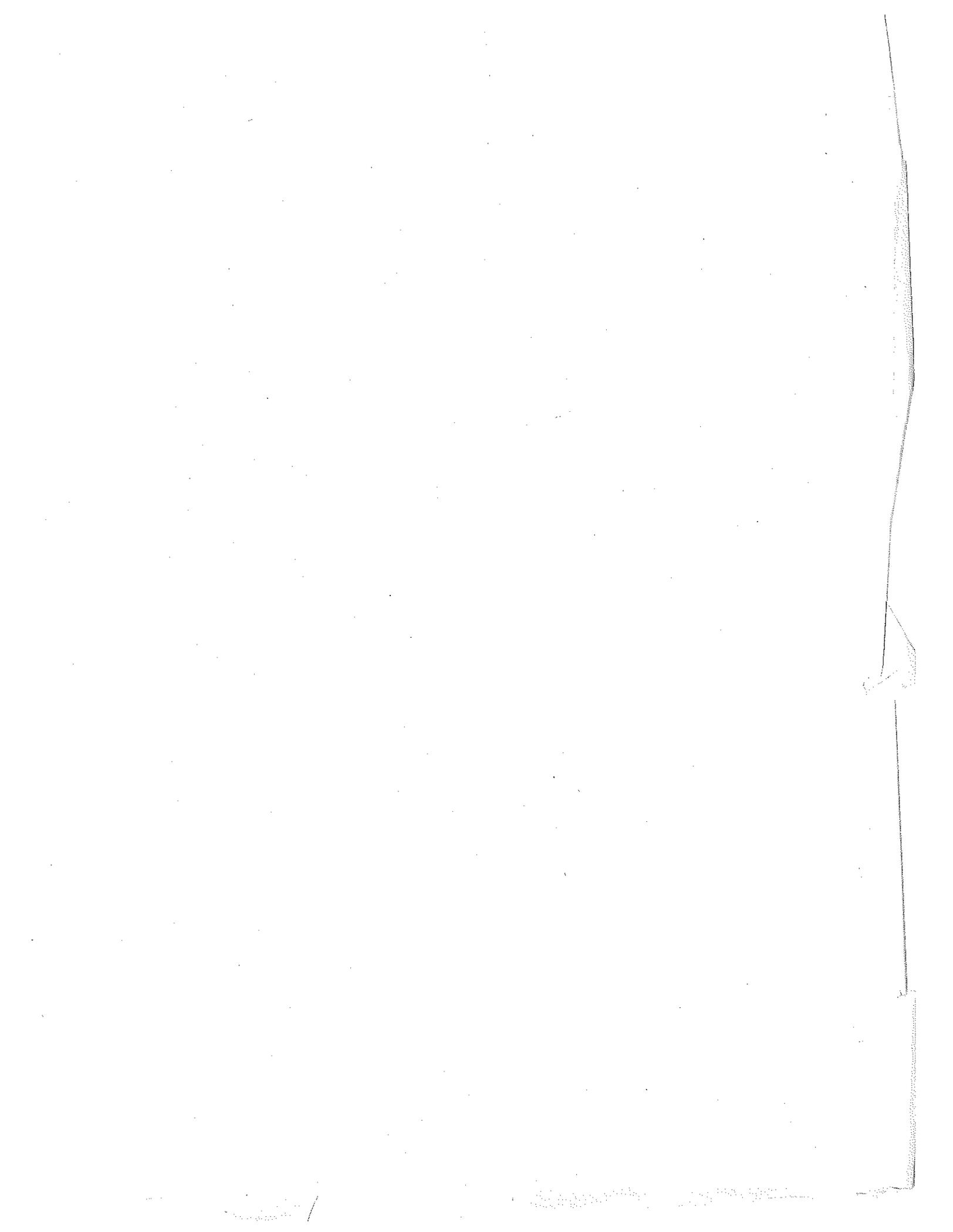
Fig 18

- Monoisotopie -

- $Mn - Ge_3$ très forte anisotropie.

- Mn_2, Ge_2 pt de Curie > 0 .

- Analyse chimique.





Phase haute température

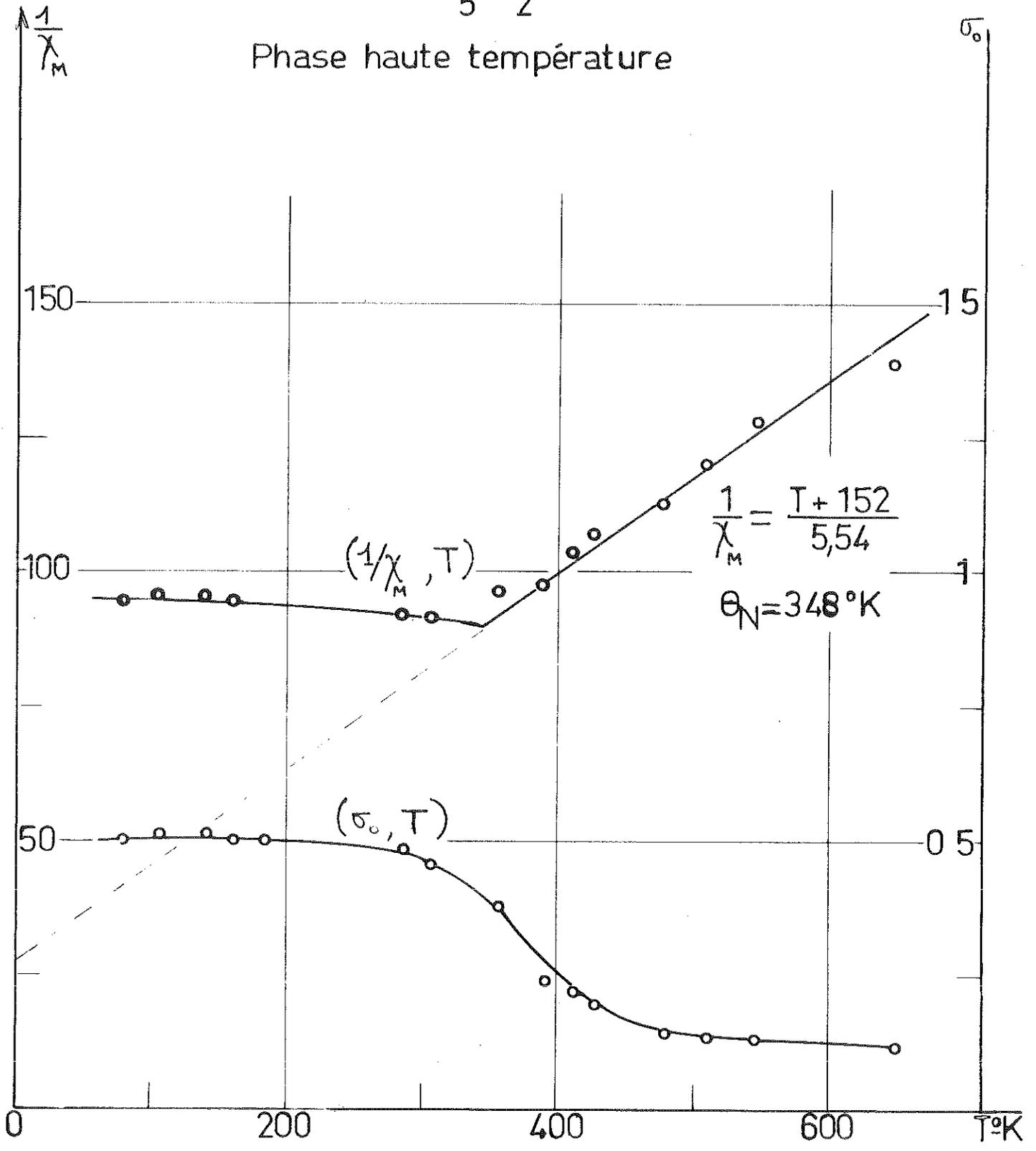


Fig 19

- T A B L E A U I V -

Variations avec la température de $\bar{\sigma}_0$ et $\frac{1}{\chi_M}$ pour Mn_2Ge_2
haute température

$T^\circ \text{ K}$	$\bar{\sigma}_0$	$1/\chi_M$
77	0,496	94,84
105,5	0,51	95,20
118	0,51	95,20
158	0,496	94,84
180,5	0,496	102,70
285	0,481	91,72
407	0,452	91,96
357,5	0,38	96,40
388	0,231	97,20
409	0,221	103,80
425,5	0,198	107,50
477,5	0,142	112,9
508	0,137	120,0
544	0,136	128,8
646	0,11	138,5

possible de faire pour ce composé des mesures paramagnétiques à la balance de translation, car la présence de ce terme ferromagnétique relativement important fausse toutes les mesures.

B) ETUDE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE DU $Mn_5 Co_2$ -

Nous avons tracé quelques courbes $\sigma(H)$ à température constante (fig. 20) et $\sigma(T)$ à champ constant (fig. 21). Deux constatations s'imposent :

1°) L'aimantation à saturation ne suit pas la loi classique du ferromagnétisme, puisqu'au lieu de décroître régulièrement depuis les basses températures jusqu'au point de Curie, elle passe successivement par 3 maxima inégaux.

2°) Les courbes $\sigma(H)$ ont toutes la même allure jusqu'à la température ambiante, mais elles se déforment dès qu'on chauffe la substance et deviennent des droites avec un terme ferromagnétique qui croît avec la température et ne s'annule qu'au point de Curie (voir. page suivante)

Le premier phénomène qui indique un comportement ferromagnétique, nous incite à rechercher les points de compensation s'ils existent. Pour cela nous aimantons la substance à saturation puis nous la chauffons ou refroidissons dans un champ magnétique nul. Le passage à la température de compensation se traduit par le changement du sens des déviations du balistique. Ceci confirme le retournement de l'aimantation spontanée à cette température.

Nous obtenons ainsi deux points de compensation ferromagnétiques (fig. 22)

$$\theta_{fc} = 67^\circ K$$

$$\theta_{fc} = 302^\circ K$$

Le deuxième phénomène traduit une évolution de la substance avec la température. En effet, en traçant les courbes d'aimantation à température supérieure à l'ambiante figure 20,



Phase basse température

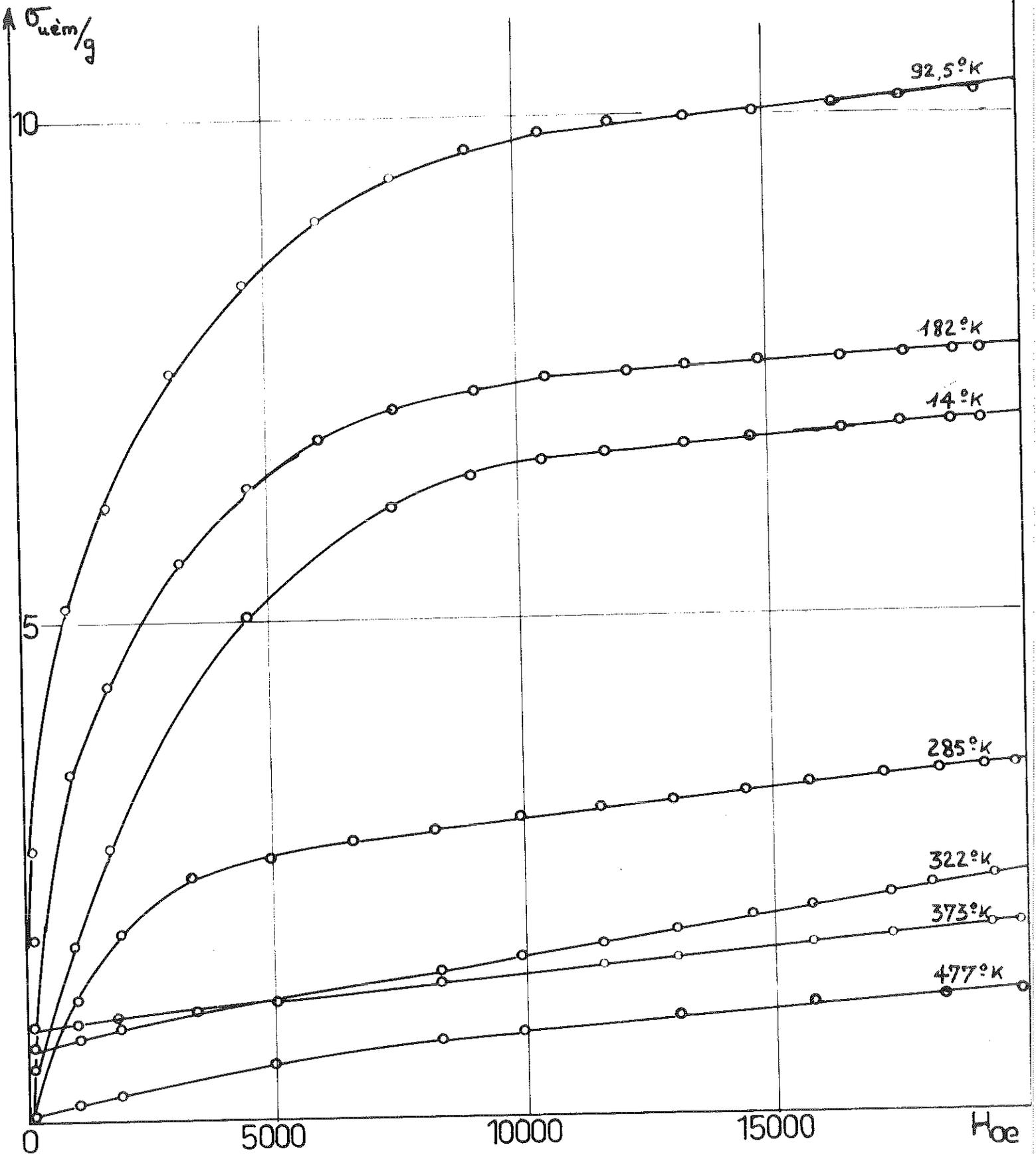


Fig 20

Mn_5Ge_2
Phase basse température

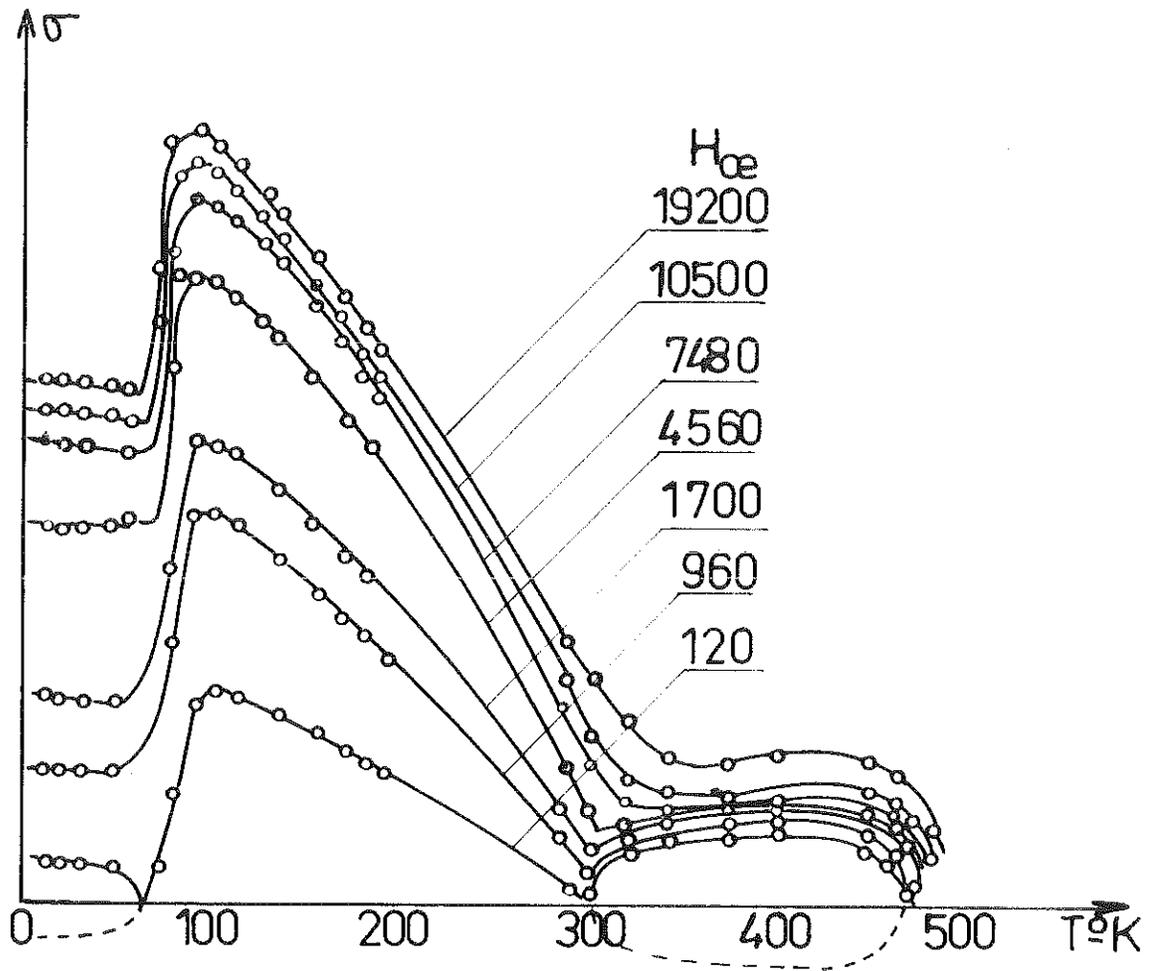


Fig 21



Détermination des points de compensation
ferrimagnétiques

$\theta_{f_1} = 67^\circ K$

$\theta_{f_2} = 302^\circ K$

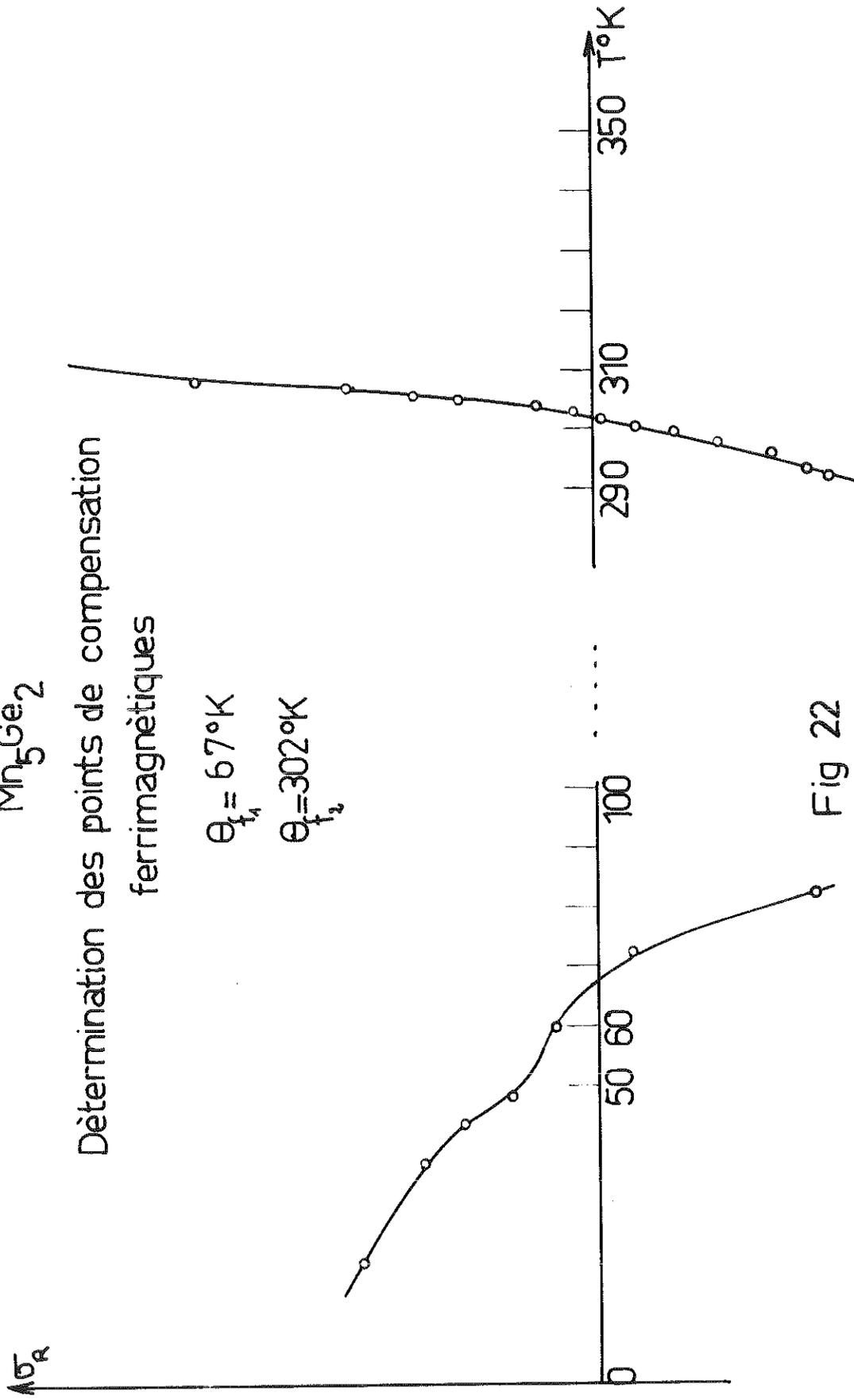


Fig 22

nous faisons apparaître un terme ferromagnétique qui ne s'annule qu'à la température de 480°K que nous pourrions considérer comme point de Curie. Mais l'étude paramagnétique au-dessous de ce point n'a donné aucun résultat cohérent. Voulant stabiliser cette phase, nous avons recuit le produit à 500° pendant 15 jours, et alors l'étude paramagnétique nous a fourni une variation $\frac{1}{\chi_M}$ (T) d'allure hyperbolique -ce qui confirme le ferrimagnétisme de cette phase- mais elle nous donne un point de Curie vers 640° K (fig.23). Reprenant alors l'étude de ce produit recuit, aux températures supérieures à l'ambiante, nous n'avons pas retrouvé les résultats précédentes relatifs au point de compensation à 302° K et au point de Curie à 480° K.

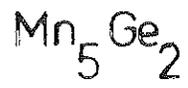
CONCLUSION -

K. Yasukochi et al (5) ont étudié la phase Mn_3Co_2 basse température entre 90 et 750° K, dans un champ de 7300 Oe. Ils ont reconnu le caractère ferrimagnétique de cette phase, avec pour caractéristiques :

- Un point de compensation à 395° K
- Un point de Curie à 710° K

Nos résultats diffèrent sensiblement des leurs, puisque nous avons deux points de compensation, à 67 et 302° K. Quant au point de Curie, il reste à déterminer.

La structure de ce composé étant inconnue, il n'est guère possible de savoir si nos produits sont identiques à ceux de Yasukochi. Cette étude ne pourra être complète que lorsque les traitements thermiques auront permis d'obtenir une phase stable.



Phase basse température

Recuit 15 jours à 500 °C

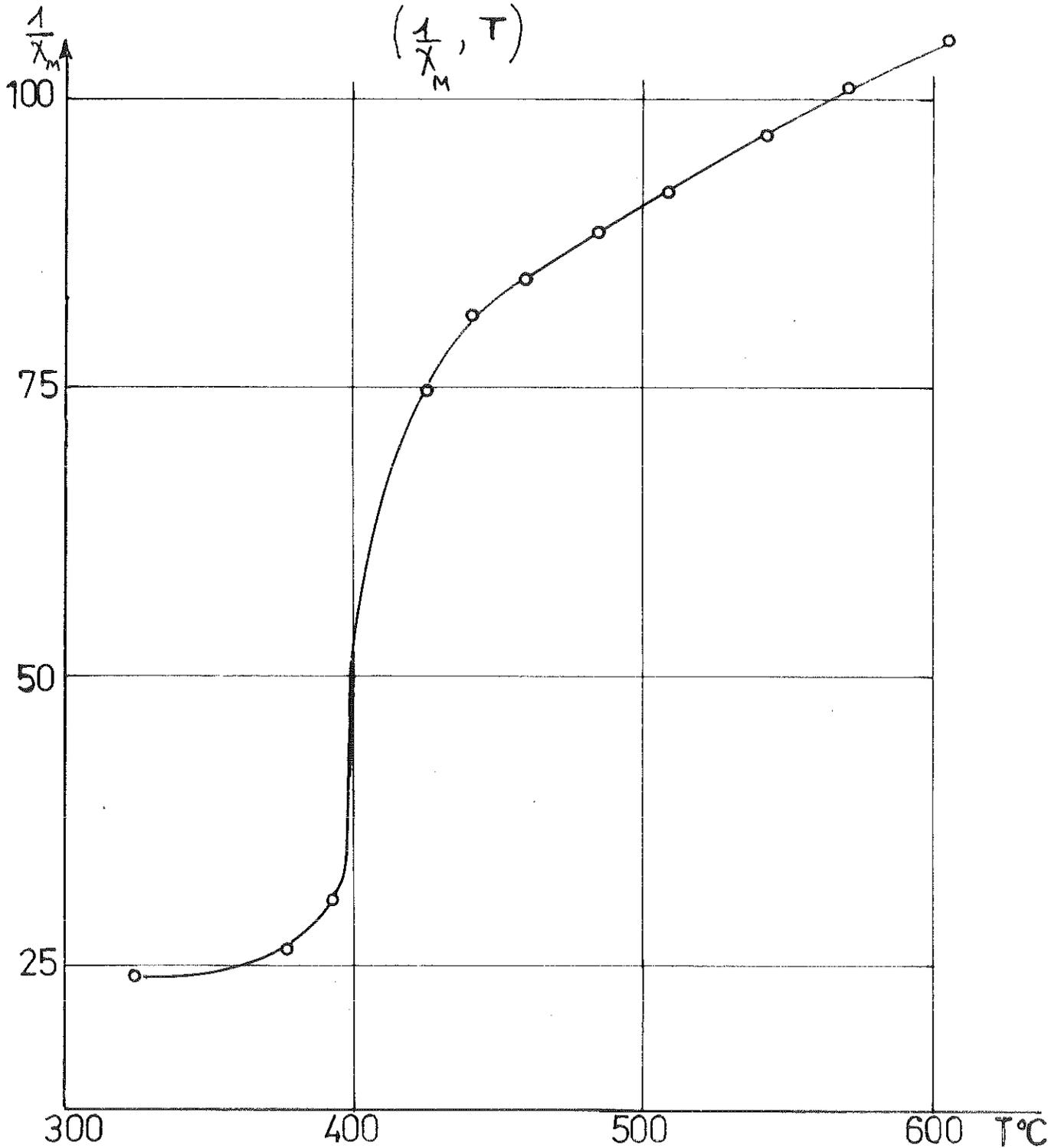


Fig 23

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

Notre étude sur les alliages Mn Ge nous permet d'apporter quelques éléments nouveaux pour la connaissance de ce système. Nous avons précisé :

- le comportement ferromagnétique de la phase $Mn_3 Ge_3$.
- le ferrimagnétisme de la phase basse température du $Mn_3 Ge_3$.
- l'antiferromagnétisme du $Mn_{3,25} Ge$ et de la phase haute température du $Mn_3 Ge_2$.
- le comportement singulier du $Mn_3 Ge_2$ déjà signalé par Fakidov et Tsiovkin.

Au cours de ce travail, nous nous sommes heurtés à deux sortes de difficultés :

1°) La préparation des alliages s'est avérée extrêmement délicate, et la méthode vraiment efficace reste à trouver. Il semble cependant que la préparation au four à induction soit la meilleure si l'on veut obtenir une production importante et des alliages homogènes, grâce au brassage du mélange.

2°) Les ennuis dans la préparation ont provoqué des pertes de temps considérables qui se sont répercutées sur le temps consacré aux mesures magnétiques proprement dites. En particulier, les mesures aux températures élevées ne sont pas toujours reproductibles à cause de l'évolution des ~~conditions~~ ~~des~~ conditions sous l'effet ~~des~~ traitements thermiques. Il est probable que ces traitements, sans changer le caractère fondamental du comportement de la phase considérée, peuvent faire varier les aimantations à saturation, ou déplacer les points caractéristiques (points de compensation, points de Néel, points de Curie).

Des travaux plus complets et une interprétation théorique seront possibles lorsque seront déterminées avec certitude les structures cristallines de ces composés.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) U. Zwicker - O. Jahn - K. Schubert : Zeitsch. für Metallkunde - 1949 - 40 - 433.
- (2) I. Castelliz : Monatsheft für Chemie - 1933.
- (3) L. Castelliz : Zeitsch. für Metallkunde - 1955 - 16 - 198.
- (4) K. Yasukochi - T. Ohoyama : J. Phys. Soc. Japan - 1960 14 - 1820.
- (5) K. Yasukochi - T. Ohoyama - K. Kanematsu : J. Phys. Soc. Japan - 1960 - 15 - 932.
- (6) I. G. Fakidov - V. N. Tsiovkin : Fizika M. M. 1959 - 7 - 605.
- (7) R. Pauthenet - Thèse Ing. Doct. Masson et Cie 1959.
- (8) R. Aléonard - Thèse d'Université - Grenoble 1959.
- (9) P. Weiss - R. Forrer : Annales de Physique - 1936 - 9 - 153.
- (10) M. Peschard - Revue de Métallurgie - 1925 - 22 - 490.
- (11) Ch. Sadron - Annales de Physique - 1932 - 17 - 371.
- (12) L. Fallet - Annales de Physique - 1936 - 9 - 335.
- (13) P. Tsplang - Thèse Liégeois - 1950.
- (14) C. Rimet - Thèse Ing. Doct. - Grenoble 1960.
- (15) R. W. Bozorth et D. M. Chapin : J. Cf. Applied. Physics - 1942 - 13 - 320.
- (16) R. Pauthenet - Thèse Docteur-ès-Sciences - Masson et Cie 1958.
- (17) L. Monpetit - Thèse 3ème cycle - Thermodynamique - Grenoble.

- (18) M. J. Barbier-Andrieux : Thèse Docteur-ès-Sciences - Grenoble 1955.
- (19) Ch. Guillaud - Annales de Physique - 1949 - 4 - 671.
- (20) L. Néel - R. Pauthenet : Cr. Ac. Sc. 1952 - 234 - 2172.
- (21) K. Yamakuchi, K. Kanematsu, Kyoto conference 1961.
- (22) S.E. Szyziowski, A. Wyzewno, Kyoto conference 1961.