

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

DOCTEUR D' UNIVERSITE DE GRENOBLE

par

Vasile TUTOVAN

-§-

1ère Thèse

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE L' ALLIAGE Ni_3Mn

-§-

2ème Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 JUIN 1965 devant la Commission d'examen

MM. L. NEEL..... Président
P. BRISSONNEAU..... }
R. PAUTHENET..... } Examineurs

DOYENS HONORAIRES

M. FORTRAT P., M. MORET L.

DOYEN

M. WEIL L.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Magnétisme et Physique du Solide	BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire
HELLMANN R.	Chimie Organique	LLIBOUTRY L.	Géophysique
KRAVTCHENKO 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	SENGEL	Zoologie
GALLISSOT F.	Mathématiques Appliquées	BRISSONNEAU P.	Physique
Mlle. LUTZ E.	Mathématiques	Mme. KOFLER L.	Botanique
BLAMBERT M.	Mathématiques		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

PROFESSEURS ASSOCIÉS

MM. LUMER G.	Mathématiques	WAGNER	Botanique
NAPP ZINN	Botanique		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. 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
Mme. 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
Mme. BOUCHE L.	Mathématiques	BONNETAIN	Chimie
		CAUBERT	Mathématiques

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL qui a rendu possible mon séjour à GRENOBLE, a mis à ma disposition l'ensemble si riche des moyens d'étude du groupe de Laboratoires qu'il dirige et, par son appui, m'a permis de mener à bien rapidement le travail que j'ai entrepris.

Monsieur le Professeur P. BRISSONNEAU m'a accueilli dans son service et a mis à ma disposition toutes les possibilités de son service. L'intérêt constant qu'il m'a manifesté, sa collaboration et son aide directe m'ont été extrêmement précieuses et la discussion avec lui a toujours été franche et amicale. Qu'il me soit permis de l'en remercier très sincèrement.

Monsieur le Professeur R. PAUTHENET m'a permis d'effectuer des mesures dans son service. Ses conseils m'ont été précieux, et son attitude envers moi a été empreinte de cordialité et de simplicité. Je tiens à lui en exprimer ma gratitude.

Je voudrais remercier aussi Monsieur E.F. BERTAUT, qui m'a donné la possibilité de faire une partie des études dans son service de Diffraction Neutronique.

Monsieur A. DELAPALME, Monsieur A. BLANCHARD et Monsieur J. FERON m'ont apporté leur collaboration directe dans l'étude effectuée ; je les en remercie vivement.

Je remercie également Monsieur G. AUBERT et Monsieur QUEZEL-AMBRUNAZ pour leurs conseils et leur aide.

Il me faut encore exprimer ma gratitude à tous mes collègues chercheurs et techniciens qui m'ont fourni leur appui dans mon travail de recherche ; les nommer tous reviendrait à énumérer les membres du service de Magnétisme du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal : ils me pardonneront, je l'espère, de ne pas le faire. Une mention spéciale est cependant due à Monsieur P. PERRIER de la BATHIE pour son aide concernant le travail aux Rayons X.

Enfin, je remercie l'Administration, le Bureau d'Etudes et l'Atelier pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour l'exécution des expériences et l'impression de cette thèse.

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

Les alliages Ni-Mn de compositions comprises entre 20 et 30 % atomique de manganèse possèdent des propriétés magnétiques peu communes. Alors que l'alliage à 20 % de Mn paraît ferromagnétique à température ambiante, et que l'alliage à 30 % de Mn semble plutôt antiferromagnétique, les alliages de concentration intermédiaire ont un comportement mixte, c'est à dire possèdent simultanément des caractères ferro et antiferromagnétiques. La complexité d'un tel état est encore accrue par le fait que ces alliages tendent à s'ordonner, à donner naissance au composé stoechiométrique Ni_3Mn . Dans l'état partiellement ordonné, les propriétés magnétiques de cette substance varient alors avec la température de façon curieuse.

Depuis le début du siècle, de nombreux physiciens [1 à 9] se sont intéressés aux propriétés magnétiques de ces alliages, mais les études les plus importantes datent au plus d'une dizaine d'années et se rapportent essentiellement à l'alliage Ni_3Mn , lequel possède dans l'état ordonné les propriétés ferromagnétiques les plus prononcées et permet d'étudier comment l'ordre magnétique dépend de l'ordre atomique. Il n'en résulte pas moins des divergences profondes entre les auteurs et ce

point a d'abord retenu notre attention.

Dans un premier chapitre, nous nous proposons de discuter les travaux publiés à ce jour sur le sujet. Nous exposerons ensuite les résultats de nos propres expériences et nous essaierons en dernier lieu de les interpréter.

. C H A P I T R E I .

E T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E

Des résultats antérieurement publiés, nous nous proposons de ne retenir que quelques-uns parmi les plus marquants et de les comparer entre eux autant que possible.

Afin d'éviter toute confusion, nous convenons de noter dans ce travail les concentrations des alliages en concentrations atomiques et de réserver les termes d'ordre et de désordre pour caractériser l'arrangement des atomes eux-mêmes, sur leurs sites cristallographiques, à l'exclusion de l'arrangement des moments atomiques qui détermine les propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique.

Nous rappelons que l'alliage de composition Ni_3Mn cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de la maille $a_0 = (3,589 \pm 0,001) \text{ \AA}$. Une surstructure du type Cu_3Au (L 10) tend à s'établir au-dessous d'une température critique d'ordre T_0 que la plupart des auteurs situent au voisinage de 480°C . La transformation ordre-désordre n'entraîne aucune variation du paramètre cristallin.

I° - LES MOMENTS MAGNETIQUES DES ATOMES CONSTITUANTS.

Les deux modèles utilisés par différents auteurs pour évaluer les moments magnétiques des éléments de transition dans les alliages dilués, conduisent à des conclusions voisines. Qu'il s'agisse du modèle approché de moment localisé de CARR Jr [10] ou qu'il s'agisse du modèle de bandes plus élaboré et d'un maniement très complexe [11], chaque atome de manganèse doit être porteur de 3 magnétons de Bohr de plus qu'un atome de nickel. Il semble bien que les mesures d'aimantation des alliages très dilués confirment approximativement ce point de vue particulièrement simple [2], [8].

La situation apparaît malheureusement beaucoup plus compliquée dans l'alliage Ni_3Mn qui nous occupe, et cela pour au moins deux raisons. D'une part le manganèse s'y trouve à une concentration telle qu'on ne peut plus considérer qu'il s'agit là d'une solution diluée et d'autre part l'alliage s'ordonne de telle sorte que chaque atome de Mn connaît un entourage immédiat très variable comportant soit 3 atomes de Mn en moyenne, soit aucun, selon que l'alliage est parfaitement désordonné ou parfaitement ordonné.

L'étude expérimentale de la diffraction des neutrons par l'alliage permet en principe d'évaluer les moments magnétiques des atomes composants. Dans l'état ordonné qui est ferromagnétique et par conséquent le plus simple de tous les états, SHULL et WILKINSON [12] ont obtenu pour le couple de valeurs les plus probables :

$$\mu_{Mn} = 3,18 \pm 0,25 \mu_B \text{ et } \mu_{Ni} = 0,30 \pm 0,05 \mu_B$$

Nous avons noté toutefois que ces valeurs avaient été obtenues

sur un alliage incomplètement ordonné ($S = 0,90$) et avec des neutrons non polarisés par une technique difficile. Pour l'état partiellement, ou totalement désordonné, plusieurs expériences de diffraction de neutrons sont rapportées dans la littérature [13] [14] mais aucun de ces résultats ne mérite d'être retenu sans discussion car les expériences de diffraction fournissent alors non pas les moments partiels mais leurs projections moyennes sur la direction de l'aimantation. A partir des mesures de diffraction de neutrons, on ne peut pas remonter à la valeur des moments sans une connaissance précise de leur arrangement dans le cristal.

2° - LES INTERACTIONS MAGNETIQUES.

L'alliage ordonné Ni_3Mn a un comportement ferromagnétique avec un point de Curie voisin de $450^\circ C$. Son aimantation à saturation J_s , qui décroît lentement quand la teneur en manganèse augmente, est telle que $4\pi J_s$ vaut environ 10 000 G pour l'alliage stoechiométrique à la température de l'azote liquide [6], [15], [16].

J.S. KOUVEL et C.D. GRAHAM se sont plus particulièrement intéressés aux propriétés magnétiques à basse température dans l'état désordonné [17 à 20] et ils ont pu mettre en évidence 3 caractères inhabituels. Premièrement dans leurs conditions d'expérience la substance n'est jamais saturée, son aimantation croît toujours linéairement même pour des champs élevés statiques jusqu'à 8 000 Oe et pulsés jusqu'à 100 000 Oe. Deuxièmement l'aimantation mesurée dans un champ inférieur ou égal à 8 000 Oe passe par un maximum au voisinage de $25^\circ K$. Enfin, les cycles d'hystérésis qu'ils ont obtenu après un refroidissement dans un champ intense jusqu'à la température de l'hélium liquide sont décalés par rapport à l'origine et dissymétriques. Tous ces facteurs semblent

indiquer la présence d'interactions antiferromagnétiques dans l'état désordonné, en accord avec un schéma proposé par CARR [10]

CARR, en adoptant un point de vue similaire à celui de L. NEEL [21], fait remarquer que la distance entre deux atomes proches voisins, et le recouvrement des orbitales 3d qui en résulte sont en faveur d'interactions Mn-Mn négatives alors que les autres interactions Mn-Ni et Ni-Ni seraient plus faibles et positives. On s'explique ainsi très bien qualitativement pourquoi l'aimantation à saturation augmente très vite avec le degré d'ordre. L'alliage Ni_3Mn parfaitement ordonné se comporterait comme un ferromagnétique normal car il ne contient aucune paire d'atomes Mn-Mn proches voisins, tandis que dans l'alliage désordonné ces mêmes couples Mn-Mn seraient le centre de petites régions antiferromagnétiques.

SIDOROV et DOROSHCHENKO [22] ont interprété récemment sur des bases analogues la variation d'aimantation des alliages désordonnés au zéro absolu, avec la concentration en Mn, depuis le nickel pur jusqu'à une concentration en Mn de 27 %, ceci avec un paramètre seulement convenablement choisi.

Dans l'état désordonné, l'arrangement des moments magnétiques n'est donc pas simple. Même si, dans les travaux les plus récents, les auteurs sont en général d'accord pour admettre la coexistence des états ferro et antiferromagnétiques, il y a là une situation assez complexe pour qu'on ne puisse pas considérer cette structure magnétique comme complètement résolue.

3° - LES PROPRIETES MAGNETIQUES DANS LES ETATS D'ORDRE PARTIEL.

Nous avons particulièrement remarqué les études de MARCINKOWSKI et BROWN [16] qui ont fait des mesures très soignées,

sur des échantillons de forme torique polycristallins et qui, par les mesures de l'aimantation I en fonction de la température T , s'intéressent à la cinétique d'établissement de l'ordre. Quand l'ordre s'établit au cours d'un recuit isotherme à une température égale à 465°C , à peine inférieure à la température critique d'ordre (480°C), la courbe $I(T)$ est composée de deux parties nettement distinctes, ce qui semble indiquer que l'alliage se comporte alors comme un mélange de deux phases ferromagnétiques, l'une avec un point de Curie bas T_{CS} et l'autre avec un point de Curie plus élevé T_{CL} (Fig. 1).

Quand l'ordre s'établit à une température plus basse (425°C), donc plus éloignée de la température critique d'ordre, l'alliage se présente toujours comme une substance homogène avec une aimantation et une température de Curie qui croissent régulièrement, au fur et à mesure qu'augmente la durée du recuit d'établissement de l'ordre (Fig. 2). Les auteurs interprètent ces différents comportements en imaginant un modèle composé de 3 phases : une phase désordonnée et non magnétique, des régions avec de l'ordre à courte distance, et des régions avec de l'ordre à longue distance. Pour interpréter la variation des points de Curie, il faut supposer toutefois qu'aucune de ces phases ne possède elle-même des caractéristiques magnétiques bien définies.

Un modèle de type voisin a été proposé par HAHN et KNELLER [15]. Il consiste en la présence de grains superparamagnétiques dans une matrice non magnétique, les grains les plus gros formant des régions magnétiquement stables. Les auteurs interprètent remarquablement ainsi l'aimantation des alliages à température ambiante, mais ils ne semblent pas avoir étendu leurs recherches vers les basses températures pour contrôler ce modèle intéressant.

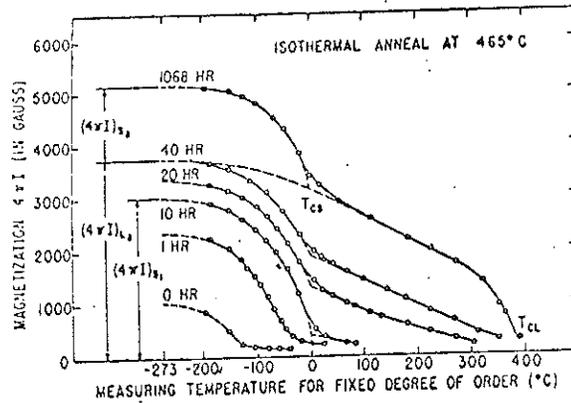


Fig. 1 - Courbes d'aimantation $4\pi I$ en fonction de la température pour des échantillons trempés après différents temps de recuit à 465°C. L'alliage étant primitivement désordonné et trempé depuis 650°C. (D'après Marcinkowski et Brown [16]).

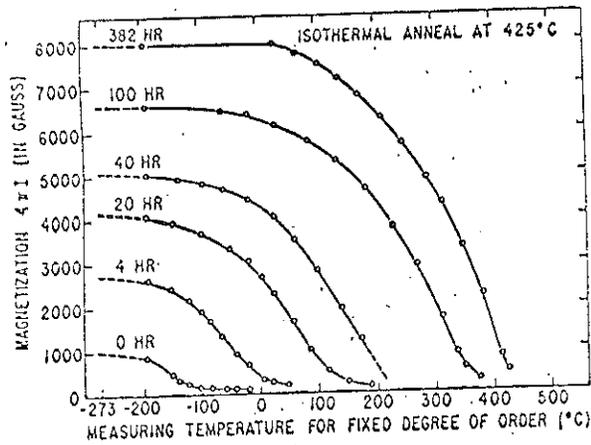


Fig. 2 - Courbes d'aimantation $4\pi I$ en fonction de la température pour des échantillons trempés après différents temps de recuit à 425°C. L'alliage étant primitivement désordonné et trempé depuis 650°C. (D'après Marcinkowski et Brown [16]).

A la lecture des différents travaux, on ne peut qu'être frappé par la très grande diversité d'allure des courbes d'aimantation en fonction de la température. On pourrait penser, en première analyse, que les divergences les plus marquées seraient expliquées si on connaissait exactement l'état d'ordre dans chaque cas. Pour estimer quantitativement l'état d'ordre, plusieurs auteurs [16],[23],[13] depuis 1961, ont mesuré le paramètre d'ordre à longue distance S à l'aide des neutrons. Il apparaît toutefois que S ne suffit pas lui non plus à caractériser les propriétés magnétiques de la substance et on ne voit apparaître aucune relation de cause à effet entre S et I . Ainsi nous avons rapporté sur la Fig. 3 plusieurs courbes $I(T)$ extraites de différents travaux. Toutes ces courbes ont été choisies de telle façon que l'aimantation I à 77°K possède approximativement la même valeur. Les courbes 1 et 2 sont tirées des figures 1 et 2 d'après MARCINKOWSKI et BROWN. La courbe 3 est relative à un échantillon monocristallin pour lequel $S = 0,17$ [13]. Les 2 points 4 correspondent à un échantillon qu'on attendrait totalement différent ($S = 0,57$) [23]. Les courbes 5 et 6 exposent des résultats de nos propres mesures et nous en reparlerons ultérieurement.

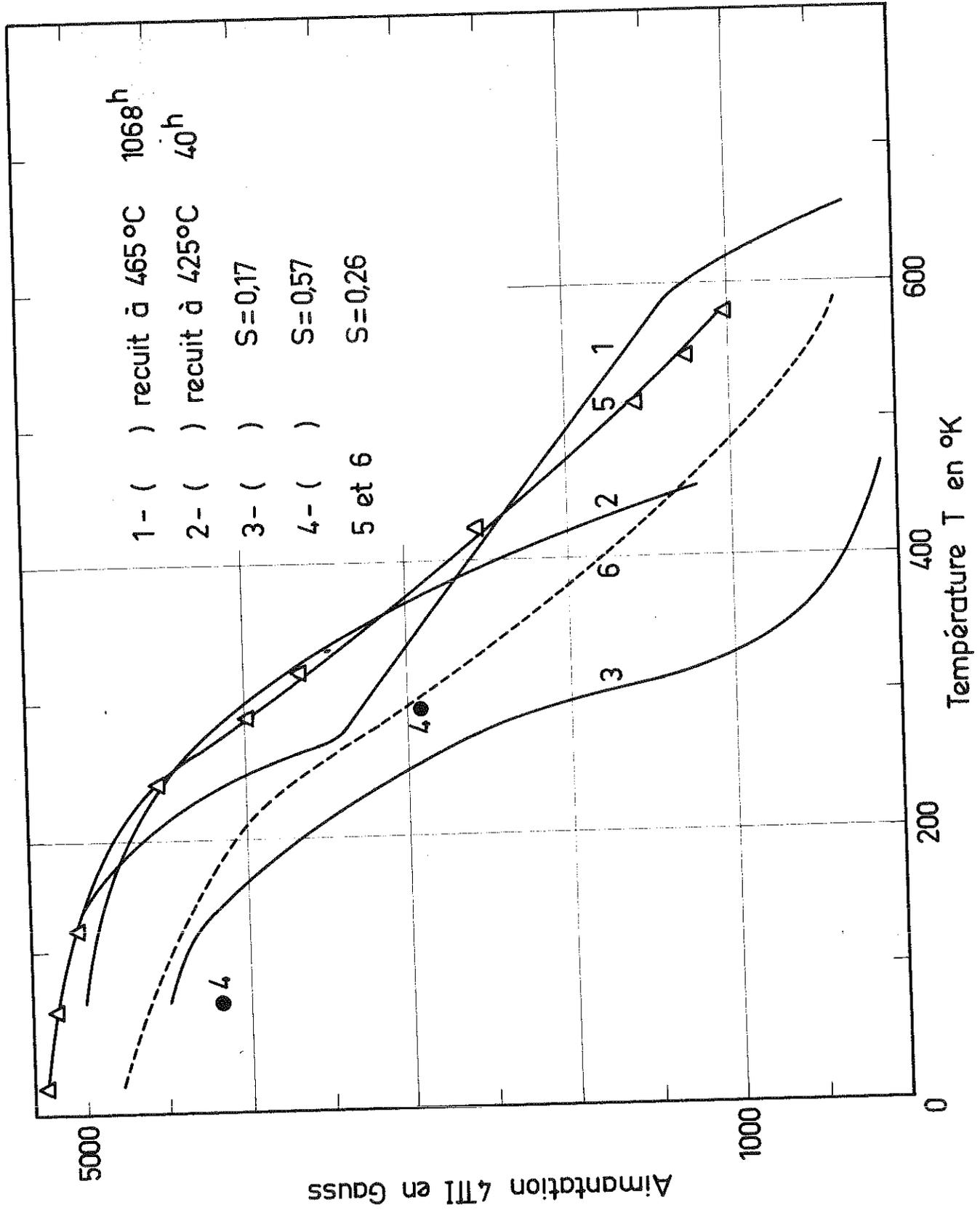


FIGURE 3.

. C H A P I T R E I I .

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

Les résultats publiés par différents auteurs étant partiellement contradictoires, nous nous sommes proposés d'effectuer un grand nombre de mesures sur un même échantillon dans trois états d'ordre différents ; les deux états extrêmes : l'état complètement ordonné, l'état complètement désordonné et un état d'ordre intermédiaire.

I° - L'ECHANTILLON.

Nous avons utilisé un alliage de composition 75,8 % Ni, 23,9 % Mn, le reste étant des impuretés. On est parti de poudres fines, soigneusement mélangées, et fondues au four à haute fréquence dans une atmosphère d'argon purifié. Le petit lingot ainsi obtenu, a été ensuite usiné et fondu à nouveau pour l'obtention d'un monocristal par solidification lente (méthode de BRIDGMAN). On a taillé dans les monocristaux ainsi obtenus des échantillons en forme de sphère. La sphère devait être assez petite pour permettre les études de diffraction de neutrons, mais pas trop petite pour qu'on puisse conserver une précision acceptable au cours des mesures magnétiques. La sphère la plus utilisée avait un diamètre de 5,24 mm. Une autre sphère monocristalline plus grosse ($\phi = 7,56$ mm) a permis des vérifications auxiliaires.

L'état d'ordre intermédiaire a été obtenu en refroidissant lentement le monocristal dans une atmosphère d'argon purifié, à la vitesse de 5°C/heure entre 800°C et 300°C, et plus rapidement ensuite. Pour obtenir un état d'ordre aussi parfait que possible, on a utilisé les indications de MARCINKOWSKI et BROWN [16]. L'échantillon enfermé dans une ampoule de silice scellée sous vide de 10^{-6} mm de mercure a été recuit 70 heures à 465°C, 120 heures à 445°C, 150 heures à 425°C, 70 heures à 390°C et refroidi librement jusqu'à la température ambiante. L'état désordonné enfin a été obtenu après un chauffage de 2 heures à 900°C, en atmosphère d'argon purifié, chauffage suivi d'une trempe à l'eau.

2° - MESURE DU DEGRE D'ORDRE A L'AIDE DES NEUTRONS.

a) Définition du paramètre d'ordre à longue distance S.

Le paramètre d'ordre S a été introduit en 1934 par BRAGG et WILLIAMS [24] et il traduit, dans le cas des alliages binaires, l'arrangement statistique des deux sortes d'atomes A et B, qui ont tendance à se placer respectivement sur les deux sous-réseaux α et β .

On appelle $[A\alpha]_S$ le nombre des atomes A, qui se trouvent sur le sous-réseau α , pour l'état d'ordre caractérisé par le paramètre S. $[A\alpha]_1$ et $[A\alpha]_0$ se rapportent respectivement à l'état complètement ordonné et à l'état complètement désordonné.

Par définition :

$$S = \frac{[A\alpha]_S - [A\alpha]_0}{[A\alpha]_1 - [A\alpha]_0}$$

b) Principe de la mesure de S.

Dans les diagrammes de diffraction (Rayons X, ou neutrons) certaines raies, qui sont absentes dans l'état désordonné, apparaissent avec des intensités croissantes à mesure que l'ordre s'établit. Le paramètre d'ordre S peut être mesuré à l'aide du rapport entre les intensités des raies de surstructure et des raies fondamentales. Pour cet alliage la petite différence entre les pouvoirs diffusants du nickel et du manganèse dans le cas des Rayons X, rend bien préférable l'utilisation de la diffraction des neutrons.

Nous avons choisi de mesurer la raie fondamentale (200) et la raie de surstructure (100). Il vient alors :

$$S^2 = \left[\frac{I(100)}{I(200)} \right]^{1/\delta} \frac{[F^2 e^{-2W}/\sin 2\theta]_{(200)}}{[F^2 e^{-2W}/\sin 2\theta]_{(100)}}$$

où $I(100)/I(200)$ représente le rapport des intensités des deux raies, F les facteurs de structure, e^{-2W} le facteur de DEBYE-WALLER avec $W = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}$ où B est la moyenne du carré de l'amplitude des vibrations atomiques (On a pris $B = 0,5 \text{ \AA}^2$) [25], θ l'angle de BRAGG et λ la longueur d'onde des neutrons $[(1,125 \pm 0,001) \text{ \AA}]$. Le coefficient δ est introduit pour tenir compte de l'extinction secondaire. On l'a trouvé expérimentalement égal à 0,92. Le facteur de structure F pour les raies fondamentales est de la forme :

$$F = \sqrt{d\sigma_\alpha} + 3 \sqrt{d\sigma_\beta} = \sqrt{d\sigma_A} + 3 \sqrt{d\sigma_B}$$

où l'indice α repère un site (000) et l'indice β un site (1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2).

Pour les raies de surstructure :

$$F_S = \sqrt{d\sigma_\alpha} - \sqrt{d\sigma_\beta} = S (\sqrt{d\sigma_A} - \sqrt{d\sigma_B})$$

$\sqrt{d\sigma_A}$ est le pouvoir diffusant de l'atome A et s'écrit, en appelant N_A l'amplitude nucléaire et M_A l'amplitude magnétique diffractée :

$$\sqrt{d\sigma_A} = N_A + M_A$$

On obtient ainsi en tenant compte de la composition particulière de l'alliage :

$$\begin{aligned} N &= N_A + 3 N_B = 2,759 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ n &= N_A - N_B = -1,385 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ M &= M_A + 3 M_B \\ m &= M_A - M_B \end{aligned}$$

avec $\Gamma = \frac{M}{N}$ et $\gamma = \frac{m}{n}$

$$S^2 = \left[\frac{I_{(100)}}{I_{(200)}} \right]^{1/\delta} \frac{[e^{-2W}/\sin 2\theta]_{(200)} N^2 (1 + \frac{2}{3} \Gamma^2)}{[e^{-2W}/\sin 2\theta]_{(100)} n^2 (1 + \frac{2}{3} \gamma^2)}$$

c) Résultats.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre de la pile piscine "Mélusine", au Centre d'Etude Nucléaire de GRENOBLE. Le faisceau de neutrons pouvait être polarisé ou non, les monochromateurs étant des monocristaux soit $\text{Fe}_{0,08} \text{Co}_{0,92}$ (200) soit Ge (311)

La figure 4 montre l'allure des raies (100) et (200) pour les 3 états d'ordre étudiés. La maille ne varie pas quand l'ordre s'établit.

Les valeurs de Γ et γ ont été déterminées à l'aide des neutrons polarisés. Pour une polarisation incidente de 99 %, une efficacité de renversement de spin de 0,983, un facteur de transmission de polarisation $D = 0,94$, et en tenant compte de la valeur de la maille élémentaire ($3,589 \text{ \AA}$) et de l'absorption ($a = 0,36 \text{ cm}^{-1}$), on a obtenu les valeurs suivantes :

	ETAT DESORDONNE	ETAT PARTIELLEMENT ORDONNE	ETAT TOTALEMENT ORDONNE
$M 10^{12} \text{ cm}$		$0,153 \pm 0,002$	$0,348 \pm 0,004$
$m 10^{12} \text{ cm}$		$0,548 \pm 0,014$	$0,627 \pm 0,016$
$\Gamma (200)$	$0,003 \pm 0,002$	$0,056 \pm 0,002$	$0,126 \pm 0,002$
$\gamma (100)$		$- 0,40 \pm 0,02$	$- 0,45 \pm 0,02$
	$S = 0$	$S = 0,26 \pm 0,01$	$S = 1,00 \pm 0,04$

Des expériences effectuées, on pourrait en principe tirer les valeurs des moments magnétiques portés par les atomes constituants, en fonction du degré d'ordre. Il y a à cela deux difficultés : d'une part on ne connaît pas le facteur de forme qu'il faudrait mesurer, ce qui représente une opération longue et délicate ; et d'autre part, la juxtaposition de configuration ferro et antiferromagnétique complique beaucoup l'interprétation des résultats.

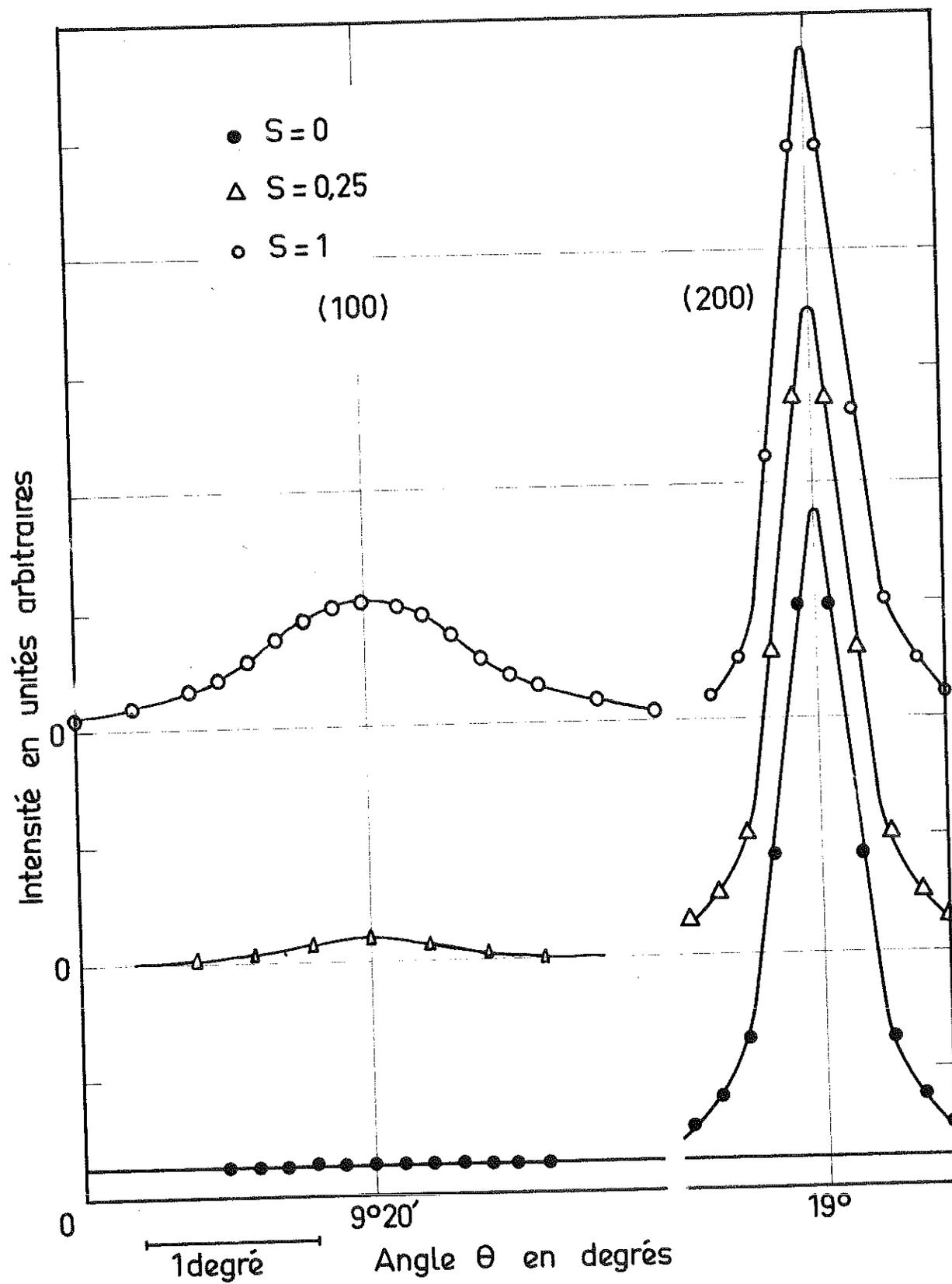


FIGURE 4.

3° - MESURE DE L'AIMANTATION EN FONCTION DU CHAMP A DIFFERENTES TEMPERATURES.

a) Dispositif expérimental.

Les mesures d'aimantation ont été faites par la méthode d'extraction dans un champ magnétique allant jusqu'à 30 000 Oe et à des températures comprises entre 4,2°K et 800°K.

Les mesures étaient reproductibles à mieux que 0,5 % et les valeurs absolues connues à mieux que 1 %. Avant la fixation sur son support, l'échantillon était orienté à l'aide de Rayons X (diagramme de LAUE), suivant l'axe choisi, avec une erreur maximum de l'ordre du degré.

b) Influence du degré d'ordre.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'aimantation croît très fort avec le degré d'ordre. Il s'agit là d'un effet important qui apparaît clairement sur la Fig. 5. Nos résultats s'accordent avec les études antérieures de KAYA et KUSSMANN [1]. Ainsi, quand on passe de l'état désordonné à l'état ordonné, l'aimantation mesurée à température ambiante dans un champ de 29 000 Oe passe de $\sigma = 7,7$ u.e.m/g à $\sigma = 91,7$ u.e.m/g. A la température de l'azote liquide (77°K), la variation d'aimantation avec l'ordre, mesurée aussi dans un champ de 29 000 Oe, est également considérable puisqu'elle passe de $\sigma = 28,0$ u.e.m/g à $\sigma = 97,0$ u.e.m/g (Fig. 5).

c) Influence du champ de mesure.

Les figures 6, 7 et 8 donnent l'aimantation de notre échantillon à différentes températures pour les 3 états d'ordre

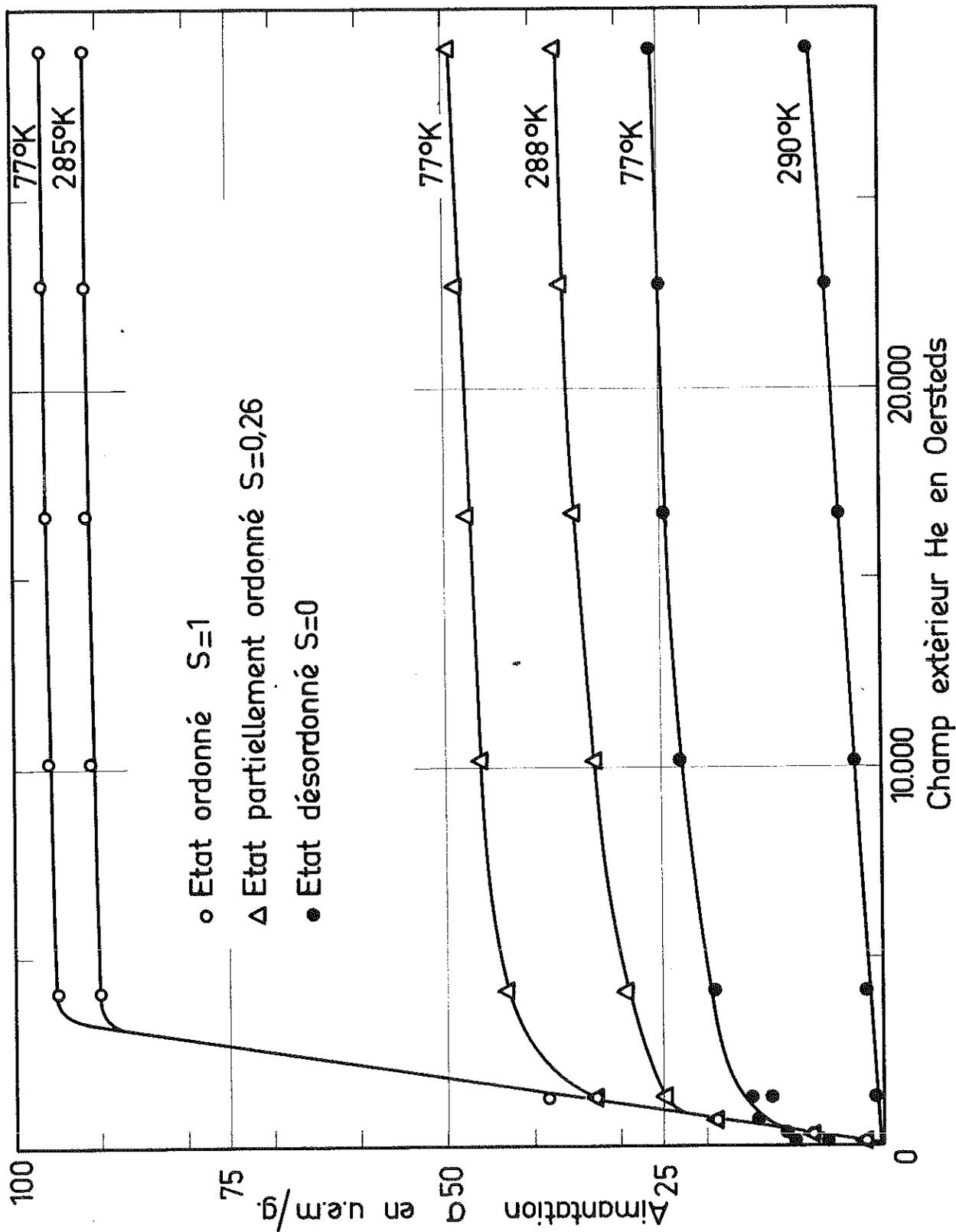


FIGURE 5.

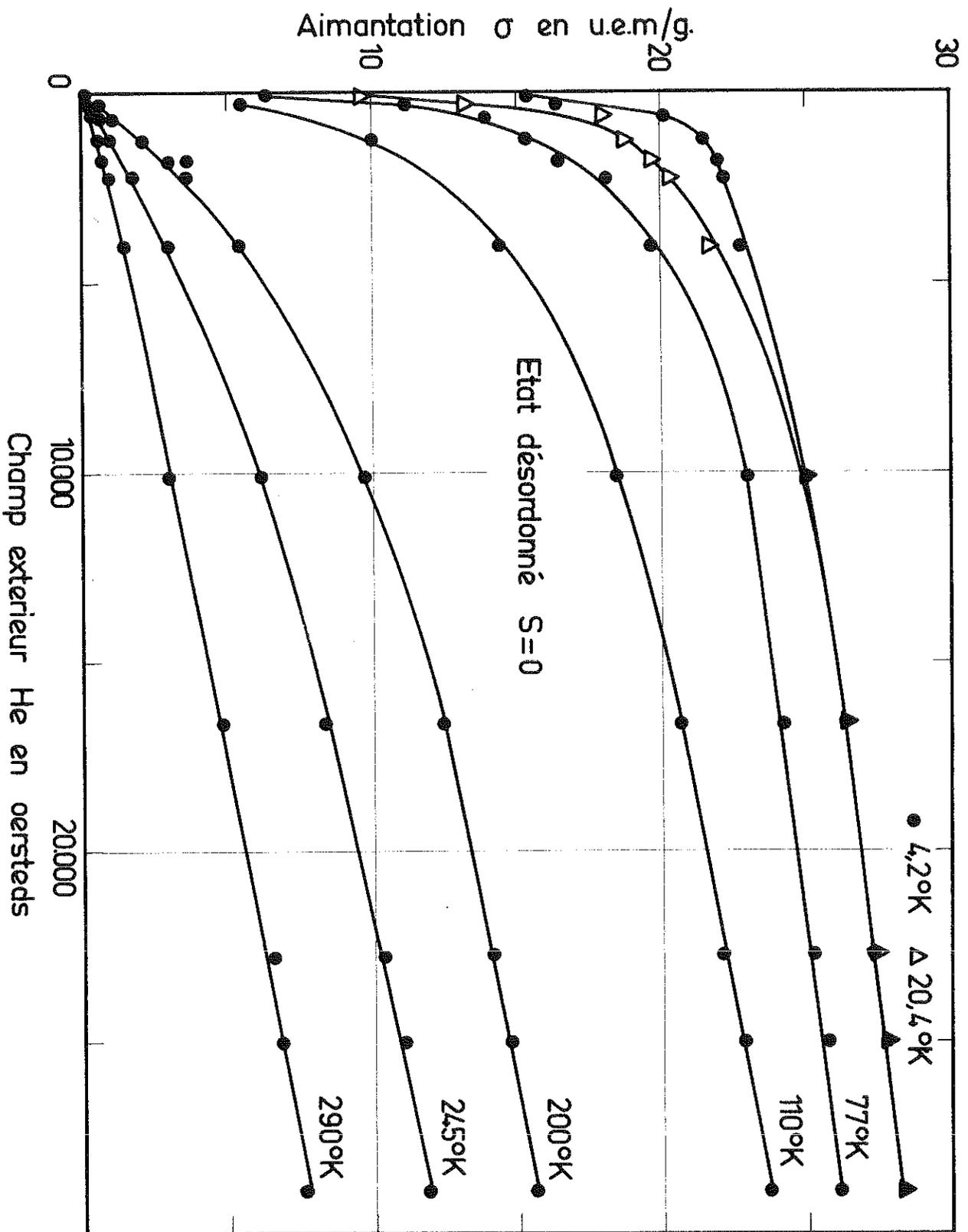
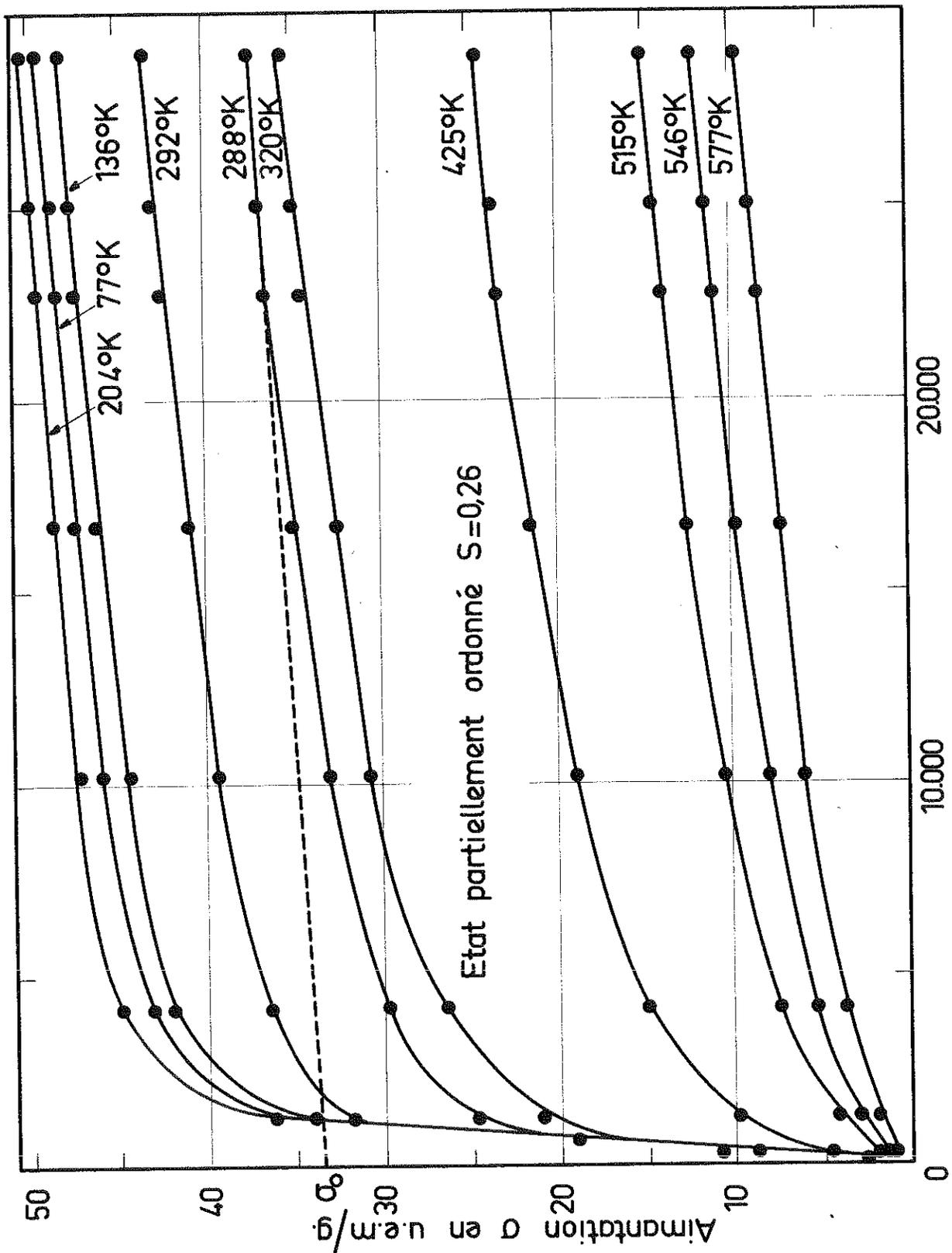


FIGURE 6.



Champ extérieur He en oersteds

FIGURE 7.

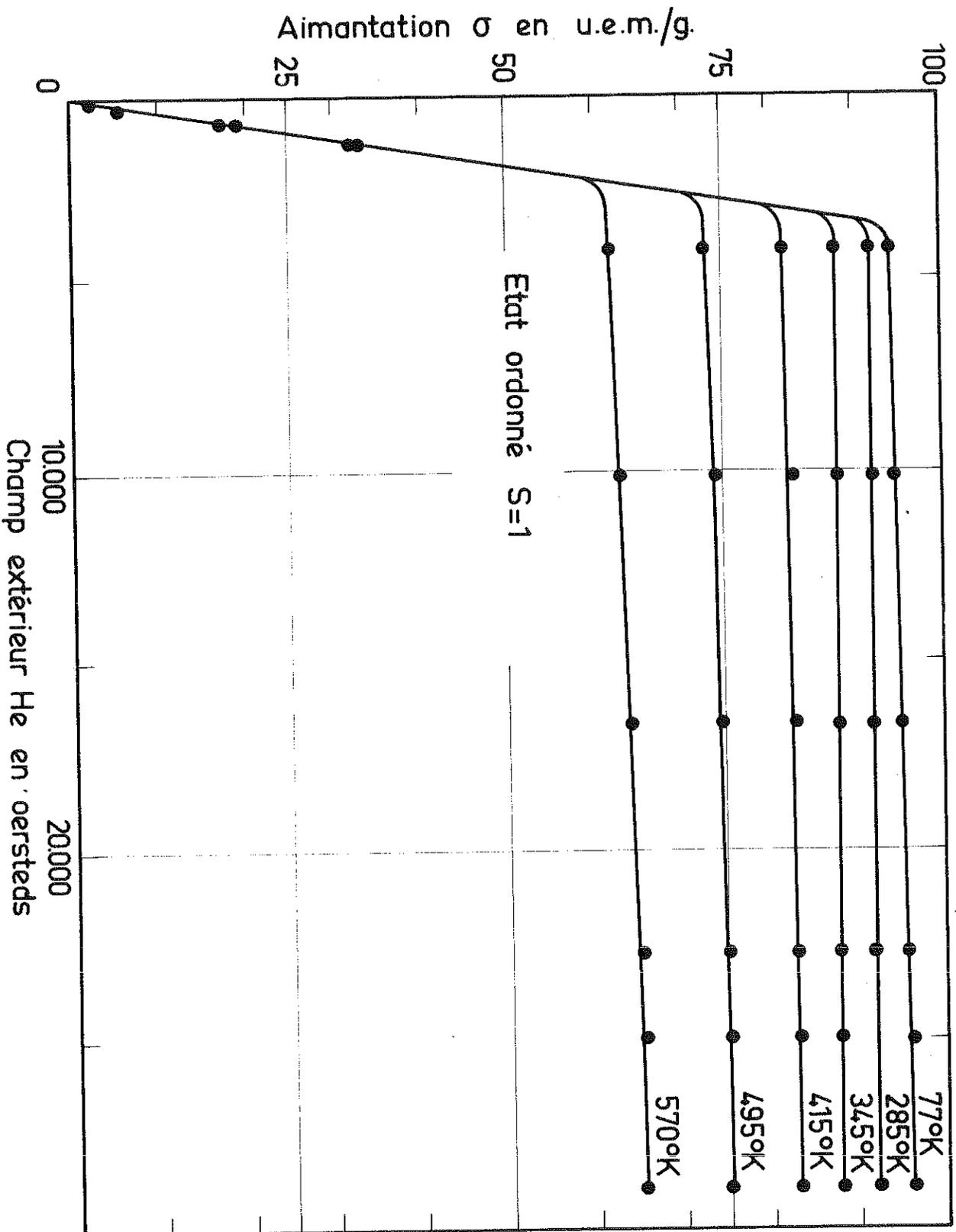


FIGURE 8.

$S = 0$, $S = 0,26$ et $S = 1$. Les courbes ont été tracées en faisant décroître le champ depuis $H = 30\ 000$ Oe. Seul l'état complètement ordonné se comporte comme un ferromagnétique normal, qui se sature dans un champ interne faible. Dans les états partiellement ou complètement désordonnés, la saturation n'est pas atteinte même dans un champ extérieur de $30\ 000$ Oe. Nous confirmons donc certains résultats antérieurs [23] et nous en infirmons d'autres [13], [26]. Il en résulte que pour ces états il est impossible de définir, sans ambiguïté, une aimantation à saturation.

En champ faible, nous n'avons vu apparaître des effets d'hystérésis notables que pour l'état désordonné et aux températures inférieures à 110°K . Ainsi, le champ coercitif croît de 300 Oe environ, jusqu'à $1\ 200$ Oe environ quand la température passe de 77°K à 42°K ; tandis que l'aimantation remanente croît approximativement de 5 u.e.m/g à 15 u.e.m/g dans les mêmes conditions. Ce dernier effet a déjà été signalé [27].

d) Effet de la température.

On a déjà signalé que les propriétés magnétiques étaient particulièrement sensibles à l'état d'ordre. Aussi, nous avons pris toutes précautions pour conserver les états en cours d'étude, en évitant de dépasser la température de 300°C , et en opérant vers cette température aussi rapidement que possible.

Sur la Figure 9, on a représenté l'aimantation σ en fonction de la température T pour les 3 états d'ordre. Cette aimantation étant fonction du champ de mesure, nous appelons σ_H l'aimantation dans le champ maximum que nous avons utilisé. Les valeurs σ_0 , par contre, représentent l'aimantation en champ nul. Elles sont obtenues en extrapolant vers $H = 0$ la partie linéaire de chaque courbe $\sigma(H)$ tracée dans les champs forts. Ainsi par exemple, à partir des données de la figure 6, on voit que

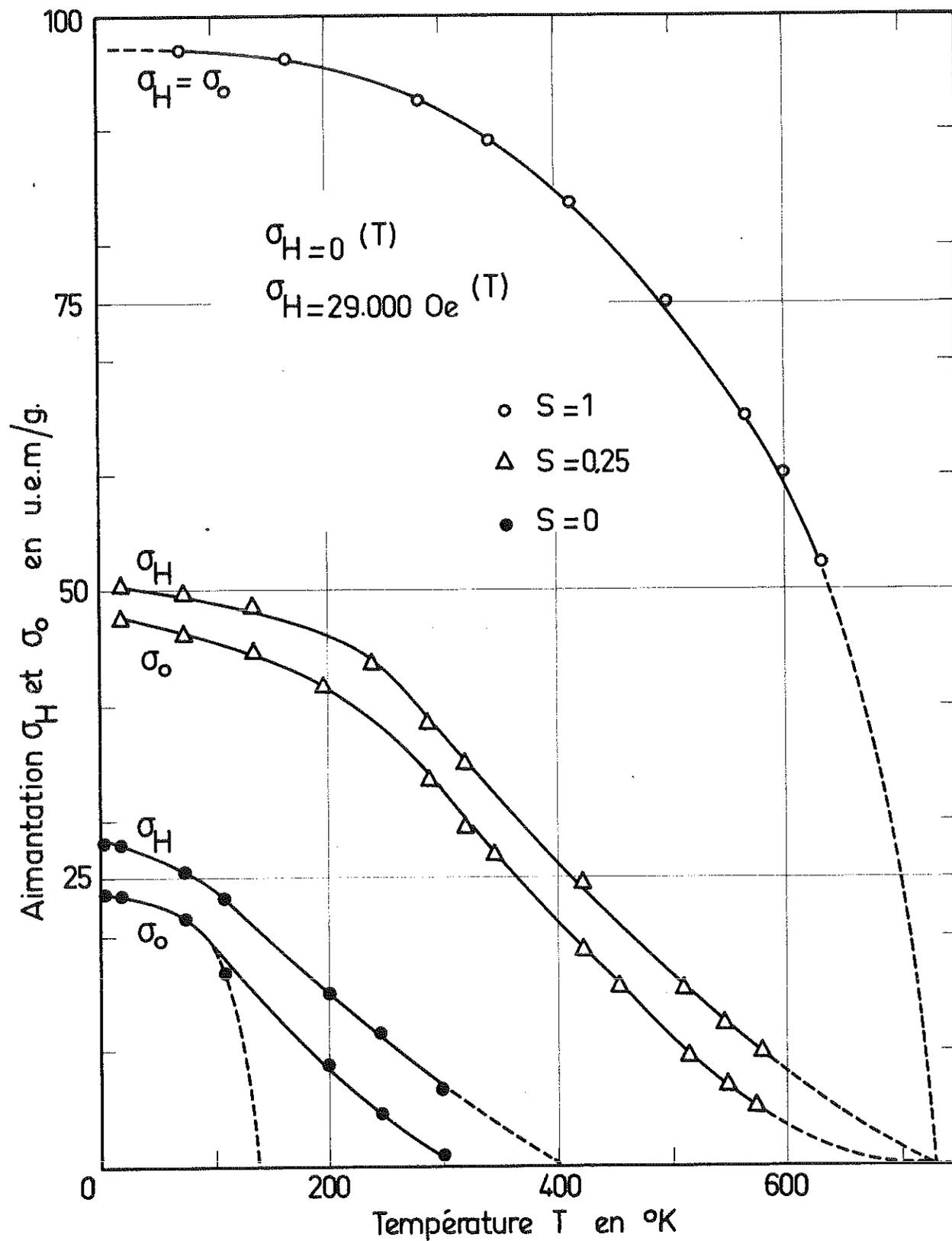


FIGURE 9.

$\sigma_H = 38,4$ u.e.m/g et $\sigma_0 = 33,5$ u.e.m/g à la température de 288°K . Nous utilisons cette représentation pour essayer de distinguer la partie ferromagnétique, de la partie non-ferromagnétique qui coexistent dans la substance.

Dans l'état complètement ordonné les courbes σ_0 et σ_H sont confondues, car il s'agit alors d'une substance à comportement ferromagnétique normal. La température de Curie déduite d'une représentation de σ_0^2 en fonction de la température est voisine de 730°K .

Dans l'état partiellement ordonné les courbes σ_0 et σ_H se distinguent très nettement et aucune d'elles n'a l'allure rencontrée habituellement pour les substances ferromagnétiques. Le point de Curie reste alors très indéterminé, car il n'est pas possible de prolonger les expériences au-delà de 600°K et on ignore comment il faudrait conduire une extrapolation dans ce cas. Nos résultats diffèrent ici encore de ceux publiés précédemment [16], [13], [23] qui divergent entre eux également. On a porté sur la Fig. 3 plusieurs courbes d'aimantation extraites de divers travaux, en ne retenant que les courbes qui montrent des valeurs voisines pour l'aimantation à basse température. On y a joint nos propres résultats de mesures. Les courbes 5 et 6 représentent l'aimantation mesurée dans des champs respectivement égaux à 29 000 Oe et 2 500 Oe, cette dernière valeur du champ étant comparable aux valeurs pour lesquelles ont été obtenues les courbes 1 à 4.

Dans l'état désordonné, on retrouve les caractères de l'état précédent, l'écart relatif entre les courbes $\sigma_0(T)$ et $\sigma_H(T)$ étant toutefois plus accentué. A la température ambiante l'aimantation spontanée est pratiquement nulle. Nous avons représenté sur la Figure 10 l'aimantation en fonction de la tem-

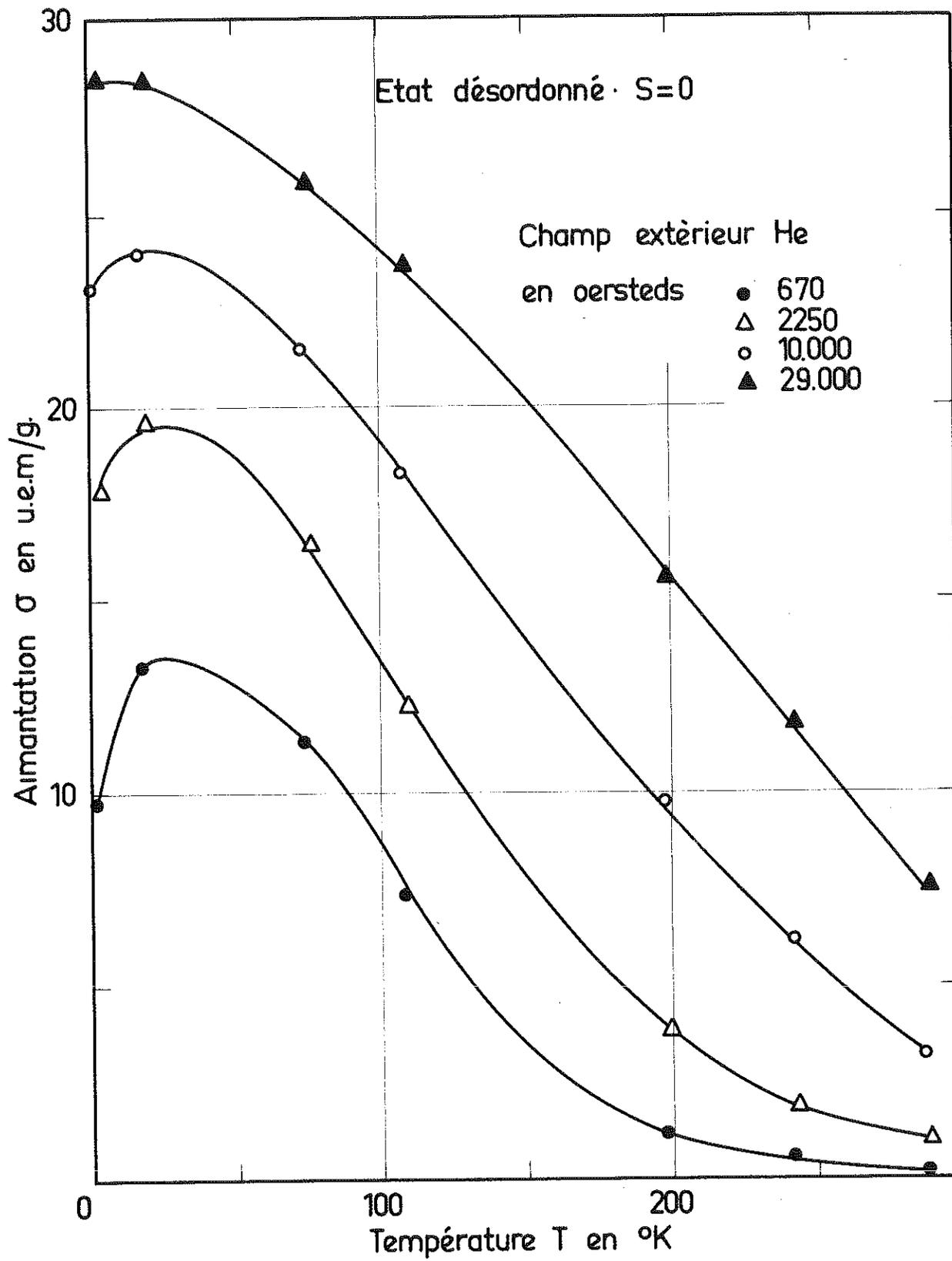


FIGURE 10.

pérature à champ constant déduite des courbes de première aimantation. Jusqu'au champ de 10 000 Oe, l'aimantation passe par un maximum au voisinage de 20°K, comme l'ont déjà signalé KOUVEL et GRAHAM [17], et qui suggère très fortement la présence d'interactions antiferromagnétiques. Nous ne retrouvons pas ce maximum de σ pour des champs supérieurs à 10 000 Oe.

4° - MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE.

Nous avons mesuré la susceptibilité paramagnétique de l'alliage au-delà du point de Curie, pour savoir s'il se comporte globalement comme une substance ferro ou antiferromagnétique.

a) Dispositif expérimental.

Nous avons opéré avec une balance de translation dont la sensibilité était de 10^{-9} u.e.m/g et la précision de nos résultats peut être estimée à 1 % environ.

L'échantillon était maintenu sous vide. Il ne prenait que lentement sa température d'équilibre et les mesures étaient relativement longues. Pour cette raison, la susceptibilité qu'on a mesurée au-dessus de 850°K peut être considérée comme caractéristique de l'état complètement désordonné alors que, dans une zone de température intermédiaire, entre 750 et 850°K, la susceptibilité dépend de l'état d'ordre initial car l'approche à l'équilibre thermodynamique se fait alors très lentement.

b) Résultats de mesure.

Nos résultats sont rapportés sur la Figure 11. Les deux courbes relatives à un état de départ désordonné ($S = 0$) et

14. X 220 =
21

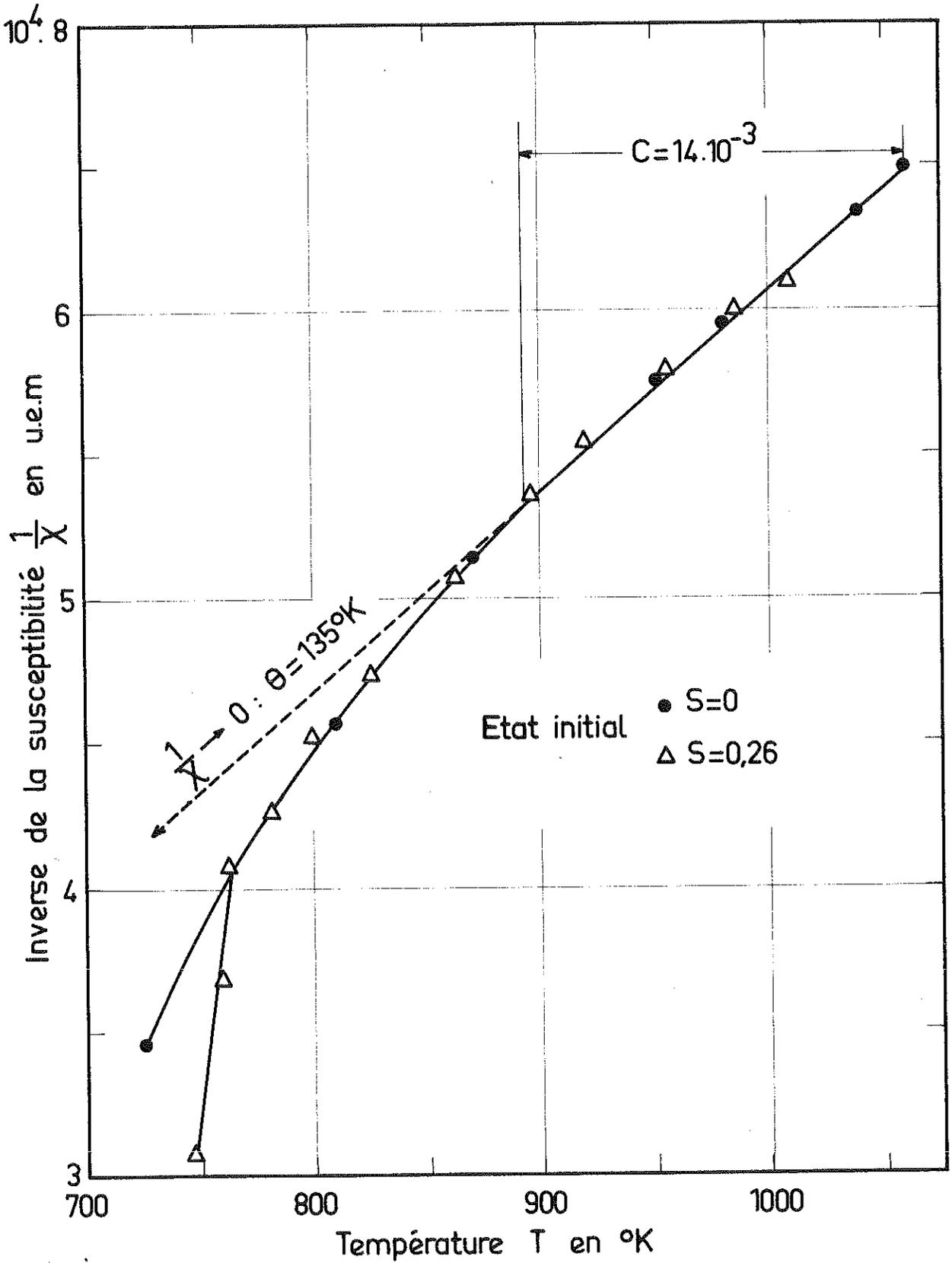


FIGURE 11.

partiellement ordonné ($S = 0,26$) se rejoignent à partir de 830°K . Au-delà de 900°K , l'inverse de la susceptibilité, $1/\chi$, est une fonction linéaire de la température. On en déduit une constante de Curie, pour l'intervalle de températures $900-1060^\circ\text{K}$, $C = 14 \cdot 10^{-3}$ CGS ($\chi : 18,7 \cdot 10^{-6}$ et $15,4 \cdot 10^{-6}$ u.e.m/g). L'extrapolation de cette partie de la courbe vers $1/\chi = 0$ conduit à une température de Curie paramagnétique positive très voisine de 135°K .

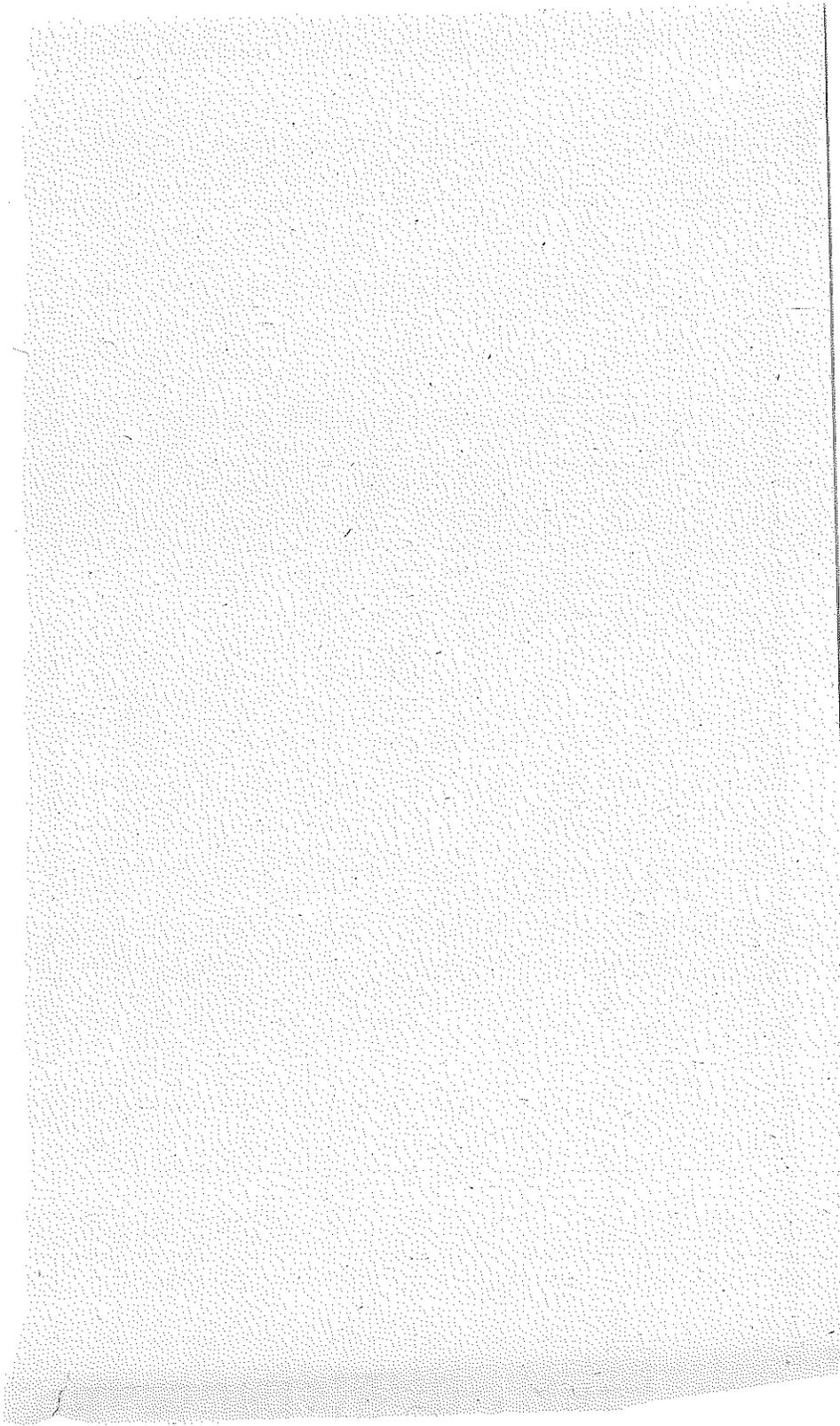
5° - ETUDE DE L'ANISOTROPIE DE Ni_3Mn .

Deux résultats d'expériences permettaient de penser que l'anisotropie de cet alliage pouvait être exceptionnellement élevée dans l'état désordonné : d'une part le fait qu'il ne se sature pas dans les champs élevés, et d'autre part le fait que le champ coercitif augmente notablement aux basses températures. Ces remarques avaient déjà été faites [15] [27].

a) Dispositif expérimental.

Nos échantillons étant monocristallins et de forme sphérique, nous avons pu procéder à une mesure directe de l'anisotropie à l'aide d'une balance de torsion dont la sensibilité maximum était d'environ 10 ergs/cm^3 . La présence de couples parasites, mal contrôlés, limitait la précision de nos déterminations. Les couples mesurés étant faibles dans tous les cas, les erreurs commises dans la détermination de la première constante d'anisotropie K_1 pouvait atteindre 10 %.

Nos mesures ont été faites à deux températures seulement, à l'ambiante dans un champ extérieur à $10\ 000 \text{ Oe}$ et à 77°K dans un champ de $6\ 200 \text{ Oe}$. Ces champs étaient suffisants pour saturer la partie ferromagnétique de l'échantillon.



Je voudrais savoir pour votre travail scientifique

un bel exemple de coopération entre les divers

services de laboratoire ; il semble prioritaire

avec les politiques ; évidemment il y a beaucoup

de liens entre les différents services

ou soit par les sujets à résoudre conjointement

ou par des questions de problèmes et réglementation

ou par des questions de santé, d'avis ou de services,

ou par des questions de réglementation

ou par des questions de réglementation

b) Exploitation des mesures.

L'énergie magnétique d'un cristal cubique peut être développée en fonction des cosinus directeurs α_i de l'aimantation par rapport aux axes quaternaires du cristal pris comme axes de références suivant une expression de la forme :

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

Les constantes K_1 et K_2 sont appelées les constantes d'anisotropie et sont habituellement rapportées à l'unité de volume. Si on suppose le vecteur aimantation \vec{J}_s situé dans un plan de symétrie du cristal [28], un plan (100) ou un plan (110) par exemple, \vec{J}_s faisant l'angle θ avec un axe cristallographique de référence, l'énergie E s'exprime simplement en fonction de θ . L'échantillon aimanté à saturation est alors soumis à un couple de torsion dont le moment est donné par l'expression :

$$L = - \frac{dE}{d\theta}$$

Dans les deux cas envisagés précédemment, en choisissant la direction [001] comme direction origine, les expressions du moment L s'écrivent :

$$L_{100} = - \frac{K_1}{2} \sin 4\theta$$

et

$$L_{110} = - \frac{K_1}{8} (2 \sin 2\theta + 3 \sin 4\theta) + \frac{K_2}{64} (- \sin 2\theta - 4 \sin 4\theta + 3 \sin 6\theta)$$

$L(\theta)$ a été mesuré de 10 en 10°. Les figures 12 et 13 montrent l'évolution de $L(\theta)$. Nous avons effectué un développement de

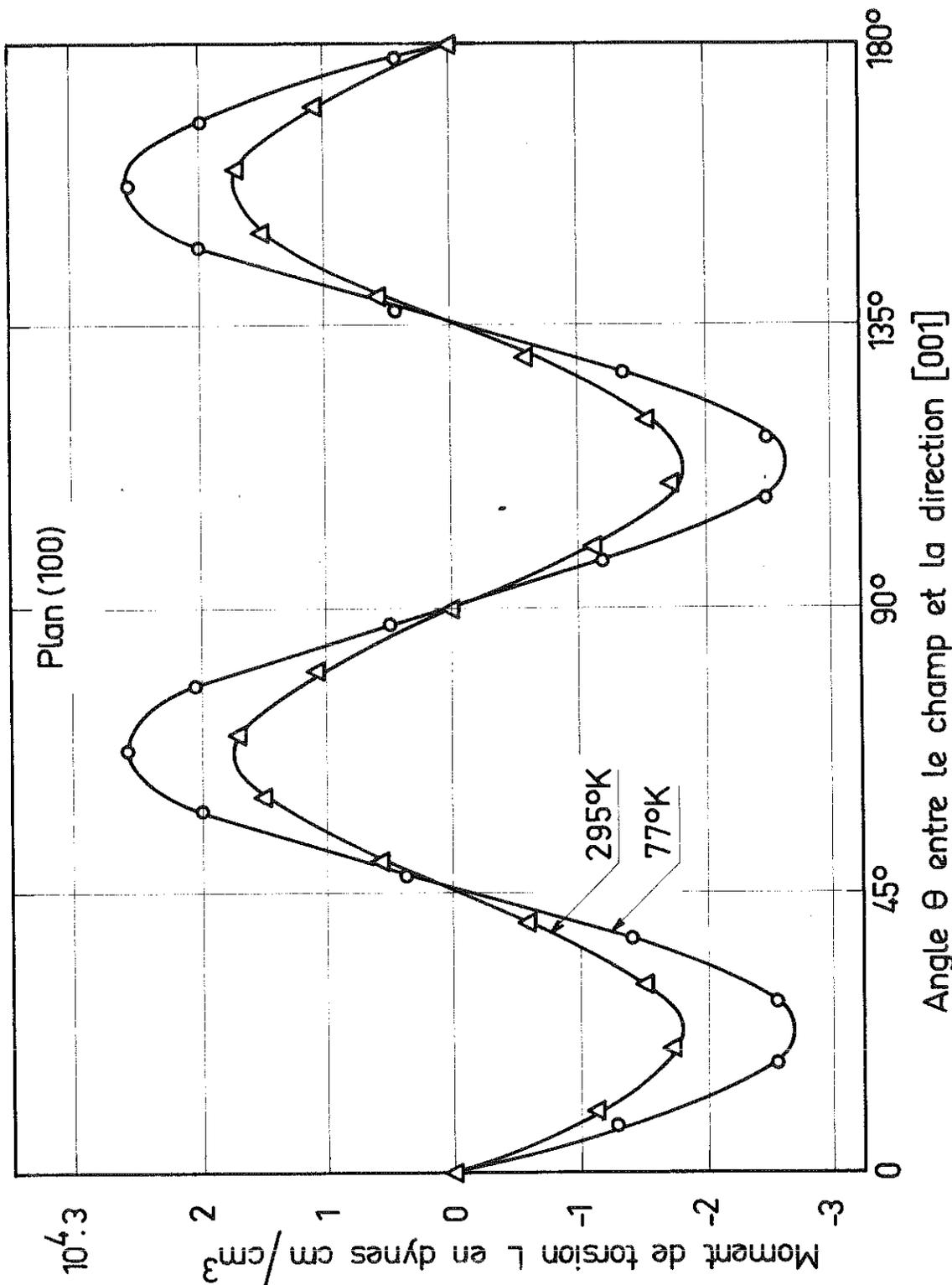
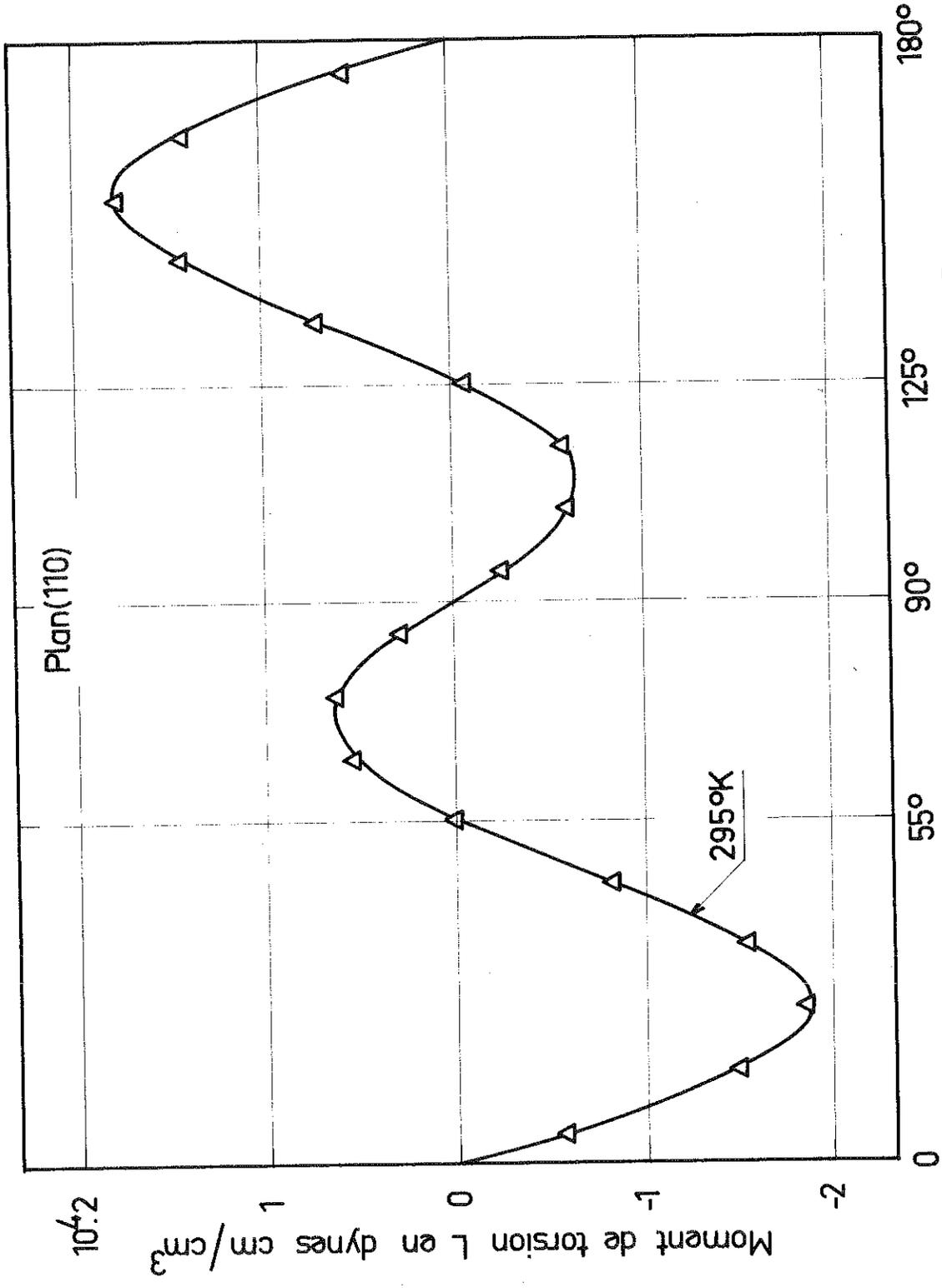


FIGURE 12.



Angle θ entre le champ et la direction [001]

FIGURE 13.

chaque courbe en série de Fourier et nous en avons déduit la constante K_1 . La précision des mesures n'est pas suffisante pour qu'on tienne compte du second terme du développement en K_2 .

c) Résultats.

L'état ordonné présente une anisotropie caractérisée par les valeurs suivantes de K_1 .

$$K_1 = + (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ ergs/cm}^3 \text{ à } 295^\circ\text{K}$$

et

$$K_1 = + (5,0 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ ergs/cm}^3 \text{ à } 77^\circ\text{K}$$

Dans l'état partiellement ordonné, comme dans l'état désordonné, le moment du couple de torsion qu'on mesure reste toujours très petit, à température ambiante et à 77°K , et ne traduit pas la symétrie du cristal. La mesure de $L(\theta)$ dans différents plans suggère l'existence d'une faible anisotropie de forme qui masque complètement l'anisotropie magnétocristalline.

Les courbes d'aimantation qu'on a tracées suivant différentes directions cristallographiques, ont conduit à des résultats semblables pour les états d'ordre étudiés, mais elles ne permettaient pas une détermination de K_1 aussi précise que les mesures directes. Nous avons donc pu confirmer les résultats de HAHN et KNELLER [15], qui ont déduit du tracé des courbes d'aimantation, $K_1 < 10^5 \text{ ergs/cm}^3$. Il s'agit là de la seule estimation publiée précédemment sur l'état ordonné. Nous sommes en désaccord, par contre, avec le seul résultat publié sur l'état désordonné [26] à partir de la mesure des courbes d'aimantation à basse température, résultat d'après lequel les axes $\langle 111 \rangle$ seraient de facile aimantation et l'anisotropie magnétocristalline notable et pratiquement constante entre 77° et 4°K .

. C H A P I T R E III .

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

I° - SUR L'ARRANGEMENT DES MOMENTS MAGNETIQUES DES ATOMES
CONSTITUANTS.

Nous rappelons que les atomes de manganèse sont porteurs des moments magnétiques les plus importants ($3,2 \mu_B$ contre $0,3 \mu_B$ aux atomes de nickel d'après [12]) et que malgré leur faible concentration, leur contribution à l'aimantation reste prépondérante. On pense aussi que les interactions entre deux atomes de manganèse proches voisins sont négatives, et qu'elles l'emportent sur des interactions positives Mn-Ni et Ni-Ni. Dans cet alliage, il faut donc attacher la plus grande importance aux positions qu'occupent, les uns par rapport aux autres, les atomes de manganèse. Dans l'hypothèse d'interactions antiferromagnétiques prépondérantes et à température suffisamment basse, les moments de deux atomes Mn proches voisins se placent en position antiparallèle, alors que, s'ils sont séparés par des atomes de Ni intermédiaires, ils s'orientent en position parallèle. C'est vers cette dernière situation qu'on tend, quand l'ordre s'établit. Dans l'alliage ordonné, chaque atome de manganèse est entouré par 12 atomes de Ni proches voisins, et aucune paire Mn-Mn ne subsiste, de sorte que tous les moments étant parallèles, la

substance se comporte comme un ferromagnétique normal. Dans l'autre cas extrême, c'est à dire pour l'alliage dans l'état complètement désordonné, la probabilité de trouver des paires d'atomes Mn-Mn proches voisins est alors maximum. En moyenne chaque Mn possède 3 voisins Mn et 9 voisins Ni, de sorte que, en faisant abstraction des atomes de Ni, les atomes de manganèse doivent former des ensembles antiferromagnétiques, avec des configurations très complexes dans le détail, puisque les positions respectives de ces atomes sont alors variables et régies par les lois du hasard. L'effet des atomes de Ni se superpose à tout cela et tend, quant à lui, à rétablir le parallélisme de tous les moments.

L'établissement de l'ordre s'interprète à l'échelle atomique comme l'expression d'une tendance des atomes de Mn à se repousser mutuellement. Le nombre des paires Mn-Mn proches voisins décroît constamment jusqu'à complète disparition, dans l'état ordonné. Cette évolution s'effectue probablement par étapes successives, où chacune d'elles correspond à une configuration déterminée. Comme le nombre d'arrangements possibles reste limité, le nombre des étapes doit l'être également.

Sur ce schéma on peut envisager le développement de l'ordre selon deux modes différents, l'un homogène, l'autre inhomogène. On peut imaginer premièrement que les étapes se succèdent, régulièrement dans le temps, l'échantillon entier ayant des propriétés magnétiques caractéristiques d'une seule étape. Mais on peut envisager aussi, en second lieu, la présence simultanée de régions ayant des structures et des propriétés magnétiques caractéristiques d'étapes différentes. Nous dirons alors que l'échantillon est constitué de plusieurs composantes, la concentration de chacune étant définie par la fraction du cristal qu'elle occupe. Le nombre des composantes et l'importance relative de

chacune résultent, en premier lieu, du traitement thermique appliqué pour établir l'ordre. Dans ce cas, les propriétés magnétiques mesurées sur l'échantillon représentent des propriétés moyennes fonction, à la fois, des propriétés magnétiques de chaque composante et du poids statistique dont elle est affectée. On peut prévoir également, dans ce cas, des comportements très complexes aux frontières entre les régions, ces effets étant d'autant plus importants que les régions sont plus petites et leurs propriétés plus différentes. Les figures 1 et 2, extraites des travaux de MARCINKOWSKI et BROWN illustrent ce mécanisme proposé pour l'établissement de l'ordre.

II° - L'ETAT COMPLETEMENT ORDONNE.

L'échantillon ordonné ne contient qu'une seule composante de caractère ferromagnétique. Nos mesures confirment en tous points les résultats publiés antérieurement. Cette composante est caractérisée par une aimantation au zéro absolu de 97,2 u.e.m/g, à laquelle correspond un moment moyen de $1,01 \mu_B$ par atome, et un point de Curie ferromagnétique à 725°K. L'alliage possède alors une aimantation supérieure à celle du nickel pur, à cause du rôle joué par les atomes de Mn, comme nous l'avons expliqué précédemment. Le champ coercitif n'était pas mesurable dans nos conditions d'expériences, résultat qui s'accorde avec les valeurs que nous avons obtenues pour l'énergie d'anisotropie, comparativement faible pour un cristal cubique.

III° - L'ETAT DESORDONNE.

Dans l'état désordonné, nous voyons la superposition de plusieurs composantes : une composante antiferromagnétique, avec une température de Néel T_N de l'ordre de 20°K, responsable

de l'accroissement continu d'aimantation dans les champs forts ; à cette composante est associée la présence d'un champ coercitif important aux très basses températures ; il apparaît aussi plusieurs composantes ferromagnétiques. Parmi celles-ci, une composante prépondérante aurait une courbe d'aimantation qu'on a tracée en pointillé sur la Figure 9, avec un point de Curie vers 135°K. Les autres composantes ferromagnétiques enfin, sont responsables du réseau d'aimantation en champ nul entre 135°K et 300°K. Nous pensons qu'il s'agit de régions où s'est établi un début d'ordre au cours de la trempe, celle-ci n'étant jamais assez rapide dans l'intervalle de température 500°C-300°C pour qu'on puisse obtenir le désordre complet à température ambiante.

Corrélativement, l'aimantation σ_0 que nous obtenons ici (0,24 μ_B par atome en moyenne) ne peut qu'être supérieure à la vraie valeur qui caractérise l'état complètement désordonné.

Nous retenons de nos expériences que le comportement ferromagnétique reste prépondérant aux basses températures, ce qui est confirmé par les mesures de la susceptibilité paramagnétique, mesures effectuées à haute température, dans un état certainement désordonné. Le point de Curie paramagnétique, qu'on obtient par la méthode graphique habituelle, est situé vers 135°K; c'est dire que le comportement global de la substance dans cet état est nettement celui d'un composé ferromagnétique.

IV° - L'ETAT PARTIELLEMENT ORDONNÉ.

Nous avons déjà souligné, dans le chapitre I, que les propriétés magnétiques de la substance dépendent dans une large mesure, de la nature et de l'importance des composantes qu'on peut y déceler. A une température quelconque, il y a coexistence

des composantes ferromagnétiques, antiferromagnétiques et paramagnétiques. La composante antiferromagnétique disparaît quand l'alliage s'ordonne, et, pour un état déterminé, la somme des composantes ferromagnétiques augmente à mesure que la température de mesure décroît.

MARCINKOWSKI et BROWN ont essayé d'interpréter leurs mesures à l'aide de deux composantes seulement : l'une constituée par les régions où s'est établi un ordre à longue distance, et l'autre constituée par les régions d'ordre à courte distance, l'ordre étant plus ou moins parfait dans les deux types de régions. Une telle division résulte de l'emploi des neutrons pour caractériser l'état d'ordre ; le paramètre d'ordre qu'on mesure par diffraction des neutrons étant le paramètre d'ordre à longue distance.

En suivant un schéma voisin, nous nous proposons d'interpréter nos courbes d'aimantation expérimentales $\sigma(H, T)$ en admettant que chacune d'elles traduit les propriétés globales de l'ensemble des composantes dans l'état envisagé. La première étape de cette analyse consiste à séparer les effets des composantes ferromagnétiques $\sigma_f(H)$ de ceux des composantes non ferromagnétiques χH . On considèrera, en conséquence, que l'aimantation à chaque instant est de la forme :

$$\sigma_{u.e.m/g}(H) = \sigma_f(H) + \chi H$$

Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous appelons σ_0 l'aimantation extrapolée, en champ nul, à partir de la partie des courbes d'aimantation tracée dans les champs élevés. L'aimantation σ_0 représente la contribution de l'ensemble des composantes ferromagnétiques à la saturation, laquelle est atteinte dans un champ magnétique extérieur au plus égal à 7 000 Oe.

La pente de la courbe $\sigma(H)$ dans les champs les plus élevés est attribuée à la contribution des composantes non ferromagnétiques, essentiellement aux composantes paramagnétiques pour les températures de mesure les moins basses. Cette pente, homogène à une susceptibilité paramagnétique χ , paraît toujours importante et varie très irrégulièrement avec la température. Plusieurs causes peuvent contribuer à ses variations : soit les changements de la masse totale des composantes non ferromagnétiques pour une part, puisque chaque élévation de la température entraîne le passage d'une fraction de l'échantillon d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique, soit d'autre part, les variations propres des susceptibilités de chaque composante avec la température. Enfin, autour de quelques milliers d'oersteds, l'approche très progressive à la partie linéaire des courbes d'aimantation $\sigma(H)$ peut être attribuée à l'effet des fluctuations de l'aimantation au voisinage immédiat de la température de Curie de chaque composante.

V° - ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DE L'ETAT PARTIELLEMENT ORDONNE.

Pour obtenir une idée, d'ailleurs assez grossière, de la distribution des différentes composantes dans l'alliage partiellement ordonné ($S = 0,26$) on peut appliquer la méthode d'analyse thermomagnétique développée par GERLACH [29] et HOSELITZ [30]. On utilise directement les valeurs de σ_0 , portées sur la Figure 9.

Soit m_i le poids de la composante d'indice i dans l'ensemble de l'échantillon et $\sigma_{i,T}$ son aimantation à saturation à la température T , rapportée à un gramme de substance.

Au zéro absolu, toutes les composantes ferromagnétiques contribuent à l'aimantation globale σ_0 . Quand on élève la température au-delà de la température de Curie T_1 de la composante n° 1

(la moins ferromagnétique) d'aimantation σ_1 , la fraction m_1 cesse pratiquement de participer à l'aimantation de sorte qu'on mesure une aimantation globale plus faible σ'_0 . Au-delà de la température de Curie T_2 , la contribution de la composante 2, d'aimantation σ_2 à la concentration m_2 , disparaît à son tour, et ainsi de suite. Pour les n composantes qui constituent la substance, on peut écrire un système de n équations linéaires de la forme :

$$m_1 \sigma_{1,0} + m_2 \sigma_{2,0} + \dots + m_i \sigma_{i,0} + \dots + m_n \sigma_{n,0} = \sigma_0$$

$$m_2 \sigma_{2,T_1} + \dots + m_i \sigma_{i,T_1} + \dots + m_n \sigma_{n,T_1} = \sigma'_0$$

$$m_n \sigma_{n,T_{n-1}} = \sigma_0^{n-1}$$

Les grandeurs $\sigma_0 = \sigma'_0 \dots \sigma_0^{n-1}$ sont accessibles à la mesure. Ce sont elles qui ont été portées sur les figures 9 et 14. Pour déterminer les concentrations m_i , il faut connaître les aimantations $\sigma_i(T)$ et les points de Curie T_i de chaque composante. Nous utilisons dans ce but, les données de la figure 2 d'après MARCINKOWSKI et BROWN. Nous admettons que leur échantillon est dans tous les cas homogène, et nous ajoutons à leurs résultats la courbe $\sigma(T)$ que nous avons obtenue pour l'état complètement ordonné.

Nous imaginons donc notre échantillon, dans l'état partiellement ordonné, contenant 8 composantes : 6 dont les propriétés sont décrites par les courbes de la figure 2, une complètement ordonnée et une antiferromagnétique. Les paramètres relatifs à cette dernière composante s'éliminent d'ailleurs du système d'équations du fait que son aimantation est nulle

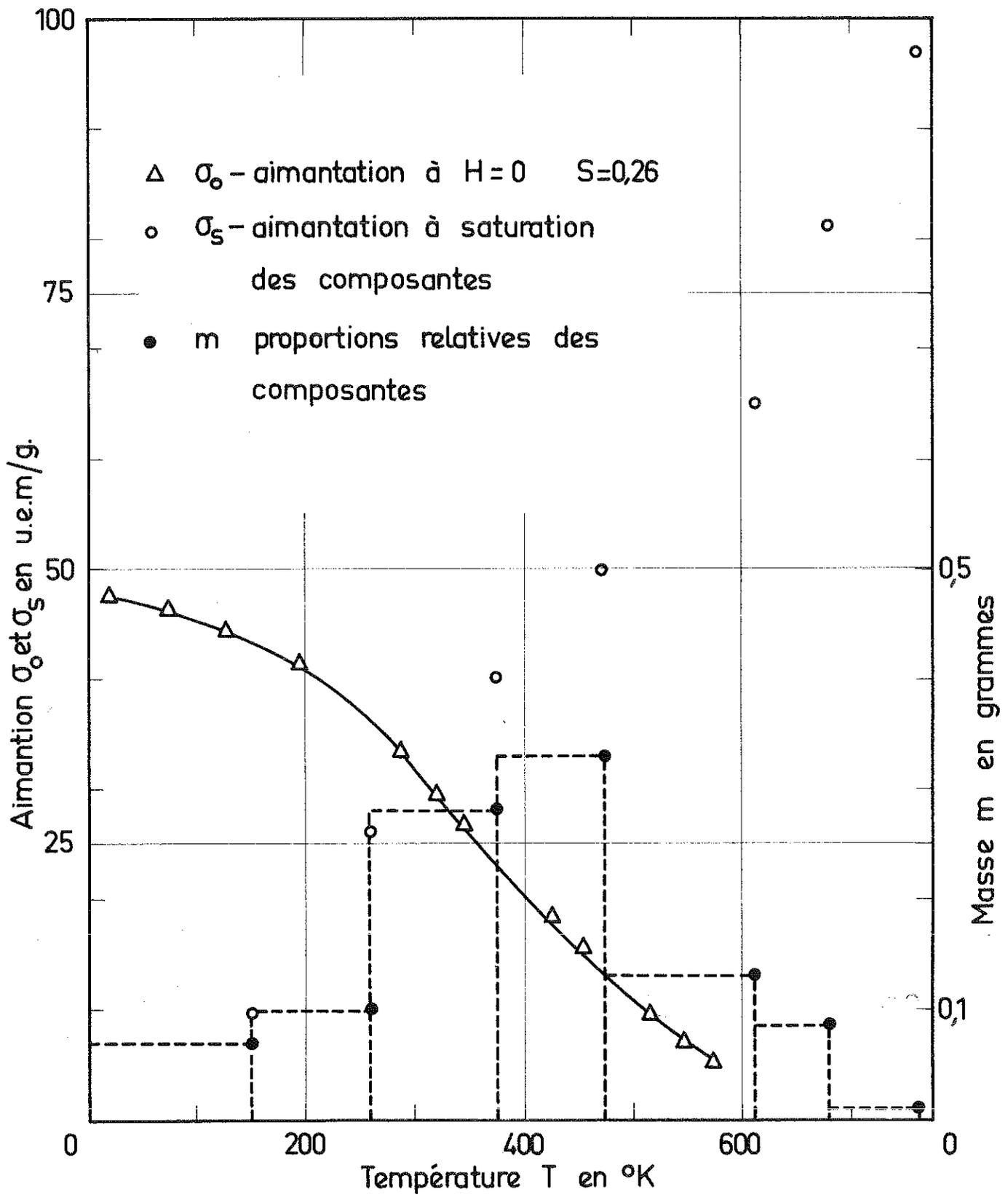


FIGURE 14.

dans un champ $H = 0$. Nous avons résolu le système des équations précédentes en prenant pour σ_0 la valeur de l'aimantation à 77°K, et pour σ^{n-1} les valeurs mesurées aux températures de Curie des composantes. Le résultat de l'analyse est donné sur la figure 14. On voit que c'est la composante dont la température de Curie est comprise entre 375 et 475°K qui prédomine dans notre échantillon. On a trouvé aussi que la somme des 7 composantes ferromagnétiques constituait tout l'échantillon,

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i \approx 1$$

à la précision de l'analyse qui ne doit pas être supérieure à 10 %. La composante antiferromagnétique ne peut donc occuper qu'une fraction négligeable du volume total.

VI° - L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE.

L'anisotropie magnétocristalline de l'alliage Ni_3Mn , anisotropie caractérisée par la constante K_1 en première approximation, reste toujours faible, même dans l'état d'ordre le plus parfait. Le rapprochement qu'on peut faire avec l'alliage ordonné Ni_3Fe doit être fragile, puisque les deux substances, pour des structures atomiques identiques, ont en réalité des constantes d'anisotropie K_1 de signes opposés.

Le comportement de Ni_3Mn se distingue aussi nettement de celui du nickel pur, en ce qui concerne la variation thermique de K_1 . On rappelle que K_1 passe de $- 5.10^4$ ergs/cm³ à température ambiante à $- 65.10^4$ ergs/cm³ à 77°K dans le nickel pur, alors que pour Ni_3Mn on n'enregistre que des variations de $+ 3,3.10^4$ à $+ 5.10^4$ ergs/cm³. On voit ici un exemple supplémentaire du fait qu'il n'est pas possible de déduire, par une loi simple, le

comportement thermique de K_1 de celui de l'aimantation $I(T)$.

Dans l'état désordonné, et à la température de l'air liquide, l'anisotropie mesurée reste beaucoup plus faible encore que dans l'état ordonné et n'a pas du tout l'allure qu'on peut attendre de la symétrie du cristal. Il s'agit essentiellement d'une anisotropie de forme des régions ferromagnétiques et on croit pouvoir affirmer que K_1 dans ces conditions reste certainement inférieur à quelques centaines d'ergs/cm³.

Dans l'état partiellement ordonné, on retrouve encore K_1 très petit à toute température. Nous avons admis précédemment que la substance était alors hétérogène. Il peut y avoir compensation de l'anisotropie entre les diverses composantes. On notera toutefois, qu'un modèle à deux composantes seulement, une composante parfaitement ordonné dans une matrice désordonnée ne peut certainement pas expliquer les résultats obtenus, puisque, pour $S = 0,26$, on devrait attendre une anisotropie de l'ordre de 10 000 ergs, parfaitement mesurable et qu'on n'a pas observé. Les mesures plaident donc en faveur d'un modèle plus complexe que ce schéma à deux composantes.

VII° - L'ETAT D'ORDRE ET LES MOMENTS ATOMIQUES.

Dans une substance hétérogène, il faut bien distinguer les propriétés de chaque composantes, des propriétés globales de l'ensemble. Chaque composante possède ce qu'on appelle un degré d'ordre bien défini. L'état d'ordre désigne la configuration qui résulte de l'ensemble des composantes, où chacune d'elles intervient proportionnellement à sa concentration m_i dans l'échantillon.

La diffraction des neutrons donne accès au paramètre d'ordre à longue distance S . Pour une substance homogène, il

est possible que S représente exactement le degré d'ordre, mais pour un alliage hétérogène le même paramètre S mesuré peut cacher des états d'ordre très différents comme il apparaît dans la fig. 3. Comme les propriétés magnétiques dépendent d'interactions à très courte distance, elles varient notablement dès le début de l'établissement de l'ordre, alors que les neutrons ne permettent encore de déceler aucun degré d'ordre. Ce dernier fait, avec la présence simultanée de plusieurs composantes, permet de comprendre pourquoi il ne semble pas possible d'établir une correspondance simple entre S et les propriétés magnétiques, dans l'état partiellement ordonné.

On ne peut pas dire non plus, et pourtant il s'agit là d'un problème apparemment simple et qui a intéressé plusieurs physiciens, si l'établissement de l'ordre s'accompagne d'une variation des moments atomiques. C'est seulement la diffraction des neutrons qui peut amener des renseignements sur ce sujet. Dans une publication récente LOCHMANOV [14] affirme que les moments des atomes de Ni et de Mn augmentent avec le degré d'ordre, sans préciser toutefois dans le détail comment il a exploité ses résultats expérimentaux. D'autres auteurs [13] semblent beaucoup plus prudents, et pensent que la variation des moments n'est qu'apparente.

Les seuls résultats qu'on puisse tirer des expériences de diffraction des neutrons, dans l'état actuel de nos connaissances, sont donc limités à l'état ordonné et il pourrait être intéressant de déterminer le facteur de forme pour tirer, des expériences en neutrons polarisés, une nouvelle détermination plus précise des moments.

C O N C L U S I O N

On a entrepris l'étude d'un alliage de composition très voisine de Ni_3Mn dans trois états différents : l'état complètement ordonné, l'état désordonné et un état d'ordre intermédiaire. On a effectué pour chaque état des expériences de diffraction des neutrons, des mesures d'aimantation jusqu'à des champs de 30000 Oe à des températures comprises entre 4°K et 600°K, des mesures de la susceptibilité paramagnétique jusqu'à 1 100°K et des mesures d'anisotropie magnétocristalline.

Il ressort de tout cela que seul l'état ordonné possède un comportement ferromagnétique relativement simple. Dans l'état désordonné, nous trouvons une aimantation beaucoup plus faible à basse température avec très probablement la présence de composantes antiferromagnétiques, mais les composantes ferromagnétiques restent encore prépondérantes. L'alliage partiellement ordonné apparaît le plus complexe de tous, avec de nombreuses composantes qui juxtaposent leurs effets, pour ne laisser apparaître qu'un comportement global. Le passage de l'état désordonné à l'état ordonné s'effectue en de nombreuses étapes successives.

Si cette étude, qui a profité de techniques expérimentales très diverses, laisse encore beaucoup de problèmes non résolus, elle permet du moins de mieux voir dans quel sens pourraient porter les efforts futurs.

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

- 1) S. KAYA, A. KUSSMANN. Z. für Phys. 72, 1931, p. 293
- 2) C. SADRON. Ann. Phys. (Paris) 17, 1932, p. 371
- 3) S. VALENTINER, G. BECKER. Z. für Phys. 93, 1935, p. 795
- 4) V. MARIAN. Ann. Phys. (Paris) 7, 1937, p. 459
- 5) N. THOMPSON. Proc. Phys. Soc. (London), 52, 1940, p. 217
- 6) CH. GUILLAUD. C.R. France, 219, 1944, p. 614
- 7) R.I. IAFFEE. J. Appl. Phys. 19, 1948, p. 867
- 8) G.R. PIERCY, E.R. MORGAN. Canad. J. Phys. 31, 1953, p. 529
- 9) L.R. ARONIN. J. Appl. Phys. 25, 1954, p. 344
- 10) W.J. CARR Jr. Phys. Rev. 85, 1952, p. 590
- 11) J. FRIEDEL. Nuovo Cimento Supl. VII. 1958, p. 287
J. Phys. Rad. 23, 1962, p.p501,692
- 12) C.G. SHULL, M.K. WILKINSON. Phys. Rev. 97, 1955, p. 304
- 13) B. ANTONINI, G.P. FELCHER, F. MENZINGER, A. PAOLETTI,
F.P. RICCI, L. PASSARI. J. de Phys. Rad. 25, 1964, p. 604
- 14) A.A. LOSHMANOV. Fiz. Met. Metalloved. 18, 1964, p. 178
- 15) R. HAHN, E. KNELLER, Z. Metallkde, 49, 1958, p. 426
Z. Physik 152, 1958, p. 574
- 16) M.J. MARCINKOWKI, N. BROWN. J. Appl. Phys. 32, 1961, p. 375
- 17) J.S. KOUVEL, C.D. GRAHAM, Jr., J.J. BECKER.
J. Appl. Phys. 29, 1958, p. 518

- 18) J.S. KOUVEL, C.D. GRAHAM, Jr., I.S. JACOBS.
J. Phys. Radium, 20, 1959, p. 198
- 19) J.S. KOUVEL, C.D. GRAHAM, Jr.
J. Phys. Chem. Solids, 11, 1959, p. 220
- 20) J.S. KASPER, J.S. KOUVEL. J. Phys. Chem. Solids, 11, 1959, p. 231.
- 21) L. NEEL. Le Magnétisme, II. Ferromagnétisme. Strasbourg 1939.
- 22) S.K.SIDOROV, A.V. DOROSHCHENKO
Fiz. Met. Metalloved., 18, 1964, p. 811.
- 23) A.V. DOROSHCHENKO. Fiz. Metal. Metalloved, 15, 1963, p. 936
- 24) W.L. BRAGG, E.J. WILLIAMS.
Proc. Roy. Soc. (London) A 145, 1934, p. 699
- 25) INTERNATIONAL TABLES FOR X RAY CRISTALLOGRAPHY
Vol. 3, 1962, Birmingham,
- 26) N.V. VOLKENSHTEIN, M.I. TURKINSKAIA,
Jour. Exp. Theor. Phys. SSSR, 38, 1960, p. 270
- 27) N.V. VOLKENSHTEIN, M.I. TURKINSKAIA, E.V. GALOSHINA,
Jour. Exp. Theor. Phys. SSSR. 35, 1958, p. 1312
- 28) G. AUBERT
"La détermination des constantes d'anisotropie d' ordre
supérieur, application au nickel" (à paraître)
- 29) W. GERLACH. Z. für Metallkde. 28, 1936, p. 80
29, 1937, p. 102
- 30) K. HOSELITZ. Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys
Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 140.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1° - Les moments magnétiques des atomes constituants.....	4
2° - Les interactions magnétiques.....	5
3° - Les propriétés magnétiques dans les états d'ordre partiel.....	6
CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	11
1° - L'échantillon.....	11
2° - Mesure du degré d'ordre à l'aide des neutrons.....	12
3° - Mesure de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures.....	17
4° - Mesure de la susceptibilité paramagné- tique.....	26
5° - Etude de l'anisotropie de Ni ₃ Mn.....	28
CHAPITRE III - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.....	33
1° - Sur l'arrangement des moments magnéti- ques des atomes constituants.....	33
2° - L'état complètement ordonné.....	35
3° - L'état désordonné.....	35
4° - L'état partiellement ordonné.....	36
5° - Analyse thermomagnétique de l'état par- tiellement ordonné.....	38
6° - L'anisotropie magnétocristalline.....	41
7° - L'état d'ordre et les moments atomiques	42
CONCLUSION	44
BIBLIOGRAPHIE.....	45
TABLE DES MATIERES.....	47