Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 3

Artikel: Propriétés magnétiques d'alliages de susceptibilité élevée
Autor: Donzé, Paul
Kapitel: VII: Comportement magnétique du Ni-Rh
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739162

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

des moments polarisés négativement induits dans les atomes Pd voisins des impuretés localisées Cr ? C'est-à-dire que si l'atome dilué dans le Pd a une couche *d* à demi remplie (cas du Cr-élément de transition 3*d*) les moments induits sont alignés anti-parallèlement au moment de l'impureté, contrairement au cas *Pd*-Fe par exemple. Ainsi de cette manière le moment du Cr se voit également compensé.

En bref, une analyse par des moyens très simples des résultats de mesures magnéto-statiques concernant des alliages dilués *Pd*-Cr et Mo a permis d'obtenir une susceptibilité supposée être celle localisée sur les impuretés Cr en solution dans Pd. Bien que l'aspect des résultats ainsi présentés à haute température semble raisonnable, il est difficile actuellement de se représenter définitivement la situation dans le système dilué *Pd*-Cr.

VII. COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DU Ni-Rh

Le système d'alliages Ni-Rh est digne d'intérêt pour plusieurs raisons, autant d'ordre théorique qu'expérimental.

Mettons sous la loupe la partie très intéressante du tableau périodique des éléments groupant la fin des séries de transition 3*d*, 4*d* et 5*d*:

3d	:	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	:	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag
5d	:	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

— Les éléments ferromagnétiques Fe, Co, Ni, et leurs alliages, ainsi que les composés binaires d'éléments non adjacents de la série 3*d*, ont fait l'objet de recherches expérimentales approfondies. Les travaux théoriques relatifs ont utilisé le modèle de « bande rigide » bien connu avec un certain succès qui s'est soldé par la célèbre courbe de Slater-Pauling illustrant le moment magnétique moyen par atome en fonction du nombre atomique moyen des alliages binaires; voir par exemple BEEBY (VII.1). Des travaux récents, tel celui de FRIEDEL (VII.2), montrent que ce problème est toujours d'actualité.

— Les travaux de JENSEN et ANDRES (VII.3) présentent d'une part une étude récente de la susceptibilité et de la supraconductivité d'alliages d'Ir avec Ru, Rh, Pd, Re, Os et Pt, et passent en revue d'autre part toutes les mesures existantes de susceptibilités magnétiques χ, de coefficients de chaleur spécifique électronique γ et de températures de transition supraconductrice T_c, concernant les métaux et alliages de transition 4*d* et 5*d*. La présence de fluctuations de spin virtuelles (paramagnons) semble l'explication la plus raisonnable pour rendre compte de la forte corrélation entre une diminution de T_c et une augmentation du rapport χ/γ dans ces alliages paramagnétiques.

— D'anciens résultats de diffusion neutronique ont mis en évidence des fluctuations critiques dans l'aimantation des ferromagnétiques au-dessus du point de Curie. BERK et SCHRIEFFER (VII.4) et DONIACH et ENGELSBERG (VII.5) ont montré que des fluctuations du même genre doivent exister également dans des substances qui sans être ferromagnétiques présentent néanmoins une susceptibilité renforcée. Dans les deux cas ces fluctuations ont un grand effet sur la chaleur spécifique du métal. Les paramagnons sont devenus un sujet à la mode, et les travaux relatifs abondent dans la littérature récente.

— Ainsi, dans un métal presque ferromagnétique dont la susceptibilité est renforcée par un facteur de Stoner important, l'interaction entre paramagnons et électrons itinérants augmente la masse effective des électrons de conduction. Cette variation de masse effective élève par conséquent le coefficient γ de chaleur spécifique. En vue de vérifier cette situation, BUCHER et al. (VII.6) ont étudié la série d'alliages Ni-Rh, avec une attention particulière dans la région de concentration critique pour l'établissement du ferromagnétisme (62 à 63 % Ni). Les systèmes Cu-Ni et Pd-Ni de concentration critique 44 % Ni (VII.7) et 2,25 % Ni (VII.8) respectivement, sont également étudiés avec fébrilité.

— Les propriétés des alliages Ni-Rh ferromagnétiques (plus de 70 %Ni environ) avaient déjà fait l'objet de recherches (VII.9). VOGT et BÖLLING ont interprété leurs résultats à l'aide du modèle intermédiaire de bande de RHODES et WOHLFARTH (VII.10), basé sur la théorie électronique collective de Stoner. Après correction d'une contribution paramagnétique assez importante du type orbital de Van Vleck leurs mesures épousent de facon satisfaisante la courbe de Rhodes et Wohlfarth. Le Ni et le Rh sont situés dans des colonnes adjacentes du tableau périodique mais appartiennent à des périodes différentes, 3*d* et 4*d* respectivement; et sauf pour les faibles concentrations de Rh, le modèle de bande rigide n'est pas adéquat, à l'encontre du système Ni-Cu par exemple, où la courbe de Slater-Pauling est bien suivie.

— La découverte du moment géant du Fe dans la série d'alliages des métaux de transition 4*d*, et spécialement dans le Rh-Pd-Ag (VII.11), a donné l'impulsion à de nombreux travaux dont la chasse aux moments géants dilués dans des matrices de haute susceptibilité, et l'explication du phénomène étaient les prétextes (VII.12). Le record semble actuellement détenu par SCHINKEL et al. (VII.13) avec un moment dépassant 30 μ_B pour le Fe en solution dans le Ni_3Ga.

Le Ni-Rh nous a également semblé prometteur à ce point de vue.

— Un autre sujet qui a fait couler beaucoup d'encre et de métal a été lancé par des expériences sur le Cu + Mn (VII.14). Depuis les travaux théoriques bien connus de Kondo, les théoriciens se sont lancés avec enthousiasme sur le problème, et les expériences concernant un « effet Kondo » sur l'interaction s-*d* ne se

comptent plus pour tous les éléments 3*d* dilués dans un élément pur. Voir la centaine de références mentionnées dans le travail de revue de DAYBELL et STEYERT (III.7). Mais dans un alliage binaire, la compensation du moment magnétique d'une impureté par les spins des électrons de conduction de l'hôte a fait l'objet d'un assez petit nombre de recherches. Nous connaissons les mesures de résistivité de M. SARACHIK (VII.15) concernant le Fe dans les alliages binaires des séries Nb-Mo-Re, Ru-Rh-Pd-Ag, et Os-Ir-Pt; des mesures de susceptibilité du Fe dans le système Rh-Pd (VII.16); des mesures de résistivité et de susceptibilité du Cr, Mn, Fe et Co dans le Cu-Zn (VII.17); et des mesures de résistivité du Fe dans Cu-Au (VII.18).

Dans le Rh pur, le Fe, également, semble présenter un effet Kondo se manifestant sur la susceptibilité (VII.19). Pourquoi ne pas suivre l'évolution de cet effet dans les alliages Ni-Rh riches en Rh ?

— Finalement, et c'est souvent le cas dans des alliages du type Ni-Cu où une transition ferro-paramagnétique apparaît si l'on fait varier la concentration des composantes, la série Ni-Rh présente un comportement superparamagnétique évident aux environs de la concentration critique pour l'apparition du ferromagnétisme. HAHN et WOHLFARTH (VII.20) ont interprété par un modèle de superparamagnétisme l'anomalie de chaleur spécifique trouvée à basse température par BUCHER et al. (VII. 6) dans un échantillon $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$, d'une manière plus satisfaisante que le modèle de paramagnons défendu dans (VII.6), Le superparamagnétisme provient de difficultés d'ordre métallurgique, et donne du sel aux mesures magnétiques...

Pour toutes ces raisons intéressantes et d'actualité nous avons entrepris des mesures magnétostatiques, parallèlement à des recherches de RPE du Gd et des mesures de vitesses ultrasonores (VII.21) dans le système d'alliages Ni-Rh.

VII.1. SUSCEPTIBILITÉ ET AIMANTATION MAGNÉTIQUES D'ALLIAGES Ni-Rh.

Dans la série Ni-Rh nous avons mesuré la susceptibilité et l'aimantation magnétiques d'alliages contenant 32, 37, 38, 45, 50, 60 et 80% atomique de Rh.

Des écarts assez importants ont été enregistrés pour deux échantillons déjà mesurés par d'autres auteurs: pour notre spécimen $Ni_{0,68}Rh_{0,32}$ nous pouvons estimer une température ferromagnétique de Curie $\theta_f = (110 \pm 2)°$ K alors que pour un alliage de même composition nominale, BÖLLING et VOGT (VII.9) trouvent $\theta_f = 83°$ K seulement; de même notre spécimen $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ présente une susceptibilité de $(20,8 \pm 0,1)\ 10^{-6}$ *uem*/g à 300° K, soit une valeur supérieure d'environ 5% à celle de Bucher et al. (VII.6) pour un même composé. Nous avons donc contrôlé l'exactitude de nos résultats par des mesures sur du Ni et du Rh purs: les résultats

de ces mesures déjà indiqués dans la table II.2 et comparés à des valeurs trouvées dans la littérature ont confirmé la précision de nos mesures à environ 1 %. Les écarts mentionnés plus haut proviennent certainement des difficultés métallurgiques inhérentes à la préparation des alliages Ni-Rh. Par exemple à 300 °K, nos mesures de susceptibilités présentent une légère dépendance du champ, provenant de précipitations ferromagnétiques dans les échantillons (du Ni ayant échappé à la solution solide ?). L'extrapolation en $1/H$ (voir partie II.2.3e) nous a permis d'estimer une rémanence de

$$8\ 10^{-3}\ uem/\text{g pour } Ni_{0,68}Rh_{0,32},$$
$$2\ 10^{-3}\ \text{»}\ \text{»}\ Ni_{0,63}Rh_{0,37},$$
$$\text{et } 1\ 10^{-3}\ \text{»}\ \text{»}\ Ni_{0,62}Rh_{0,38},$$

ce qui donne entre 10^{-4} et 10^{-5} μ_B/atome, à comparer avec les estimations de (VII.6) de 10^{-2} à 10^{-3} μ_B/atome dans leurs spécimens de concentrations critiques 63 et 62 % Ni.

Nous avons déjà cité les travaux publiés (VII.9) sur des échantillons ferromagnétiques riches en Ni. De notre côté nous avons mesuré l'aimantation d'un spécimen $Ni_{0,68}Rh_{0,32}$ (voir figure VII.1) et deux échantillons de composition critique $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ (voir figure VII.2) et $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$. La méthode H/σ vs. σ^2 nous a permis d'en déterminer les points de Curie ferromagnétiques:

$$\text{pour Ni} + 32\,\%\ \text{Rh} \quad : \quad \theta_f = (110 \pm 2)^\circ\ \text{K},$$
$$\text{»}\ \ \text{Ni} + 37\,\%\ \text{Rh} \quad : \quad \theta_f = (\ 19 \pm 1)^\circ\ \text{K},$$
$$\text{et}\ \text{»}\ \ \text{Ni} + 38\,\%\ \text{Rh} \quad : \quad \theta_f = (\ \ 8 \pm 1)^\circ\ \text{K},$$

Ces valeurs de θ_f figurent en fonction de la concentration en Rh sur la courbe (a) de la figure VII.7 [les croix (×) représentent nos propres mesures et les cercles (O) les mesures de Bölling (VII.9) pour des alliages plus riches en Ni].

La figure VII.3a illustre l'application de la méthode H/σ vs. σ^2, due à Kouvel et Belov, pour la détermination de θ_f de l'alliage $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$. La méthode plus ancienne de Weiss et Forrer a été appliquée aux mêmes mesures (voir la figure VII.3b). La méthode de Kouvel a déjà été discutée dans la partie III.3. Résumons brièvement la technique de Weiss-Forrer: les points d'intersection des isothermes d'aimantation de la figure VII.2 avec des horizontales d'aimantation constante, permettent d'obtenir des courbes $H_i(T)$. Pour les valeurs de champs saturant suffisamment l'échantillon, les points $H_i(T)$ sont bien alignés et autorisent l'extrapolation pour $H_i = 0$, avec l'aimantation constante comme paramètre, vers des températures T_0. Ces valeurs de T_0 sont à leur tour reportées en fonction des valeurs de σ^2 correspondantes, et l'extrapolation pour $\sigma^2 = 0$ donne la température ferromagnétique de Curie θ_f (voir la figure VII.3b). Les deux méthodes fournissent la même valeur de $\theta_f = (19 \pm 1)^\circ$ K.

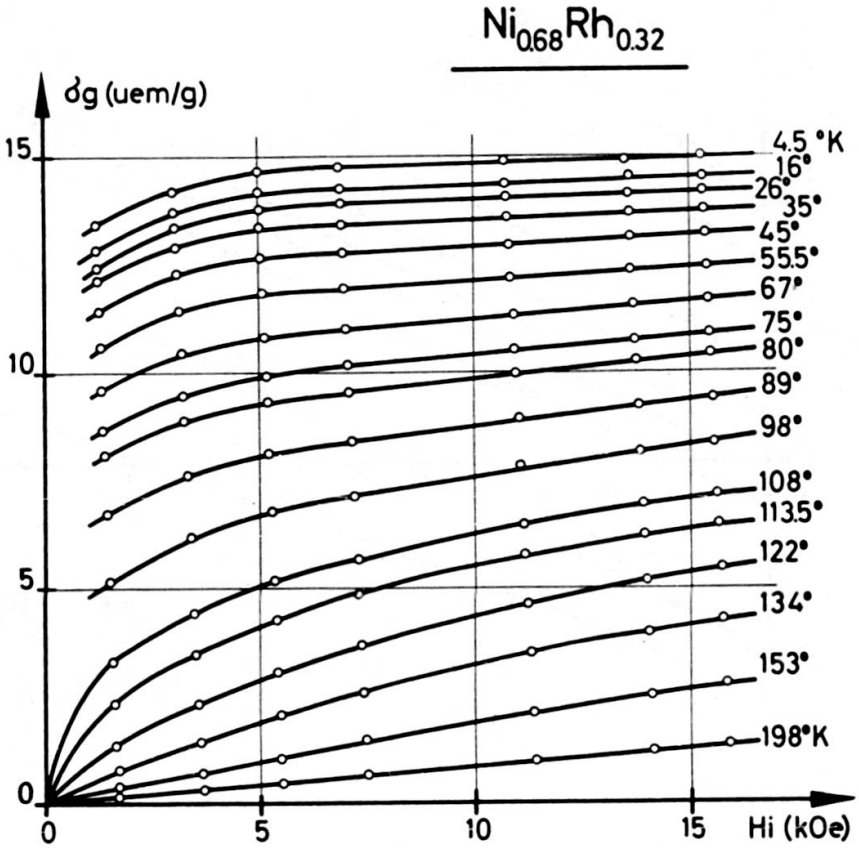


FIG. VII.1

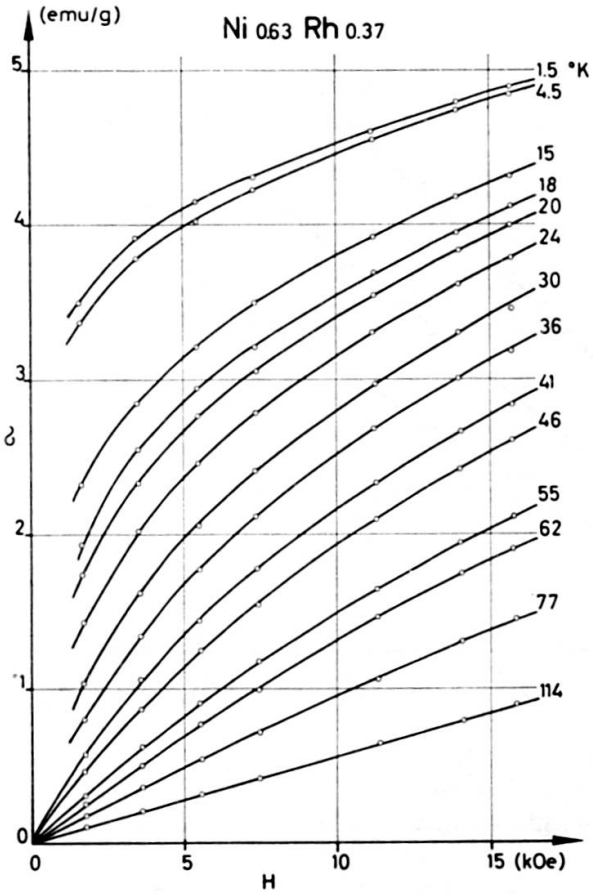
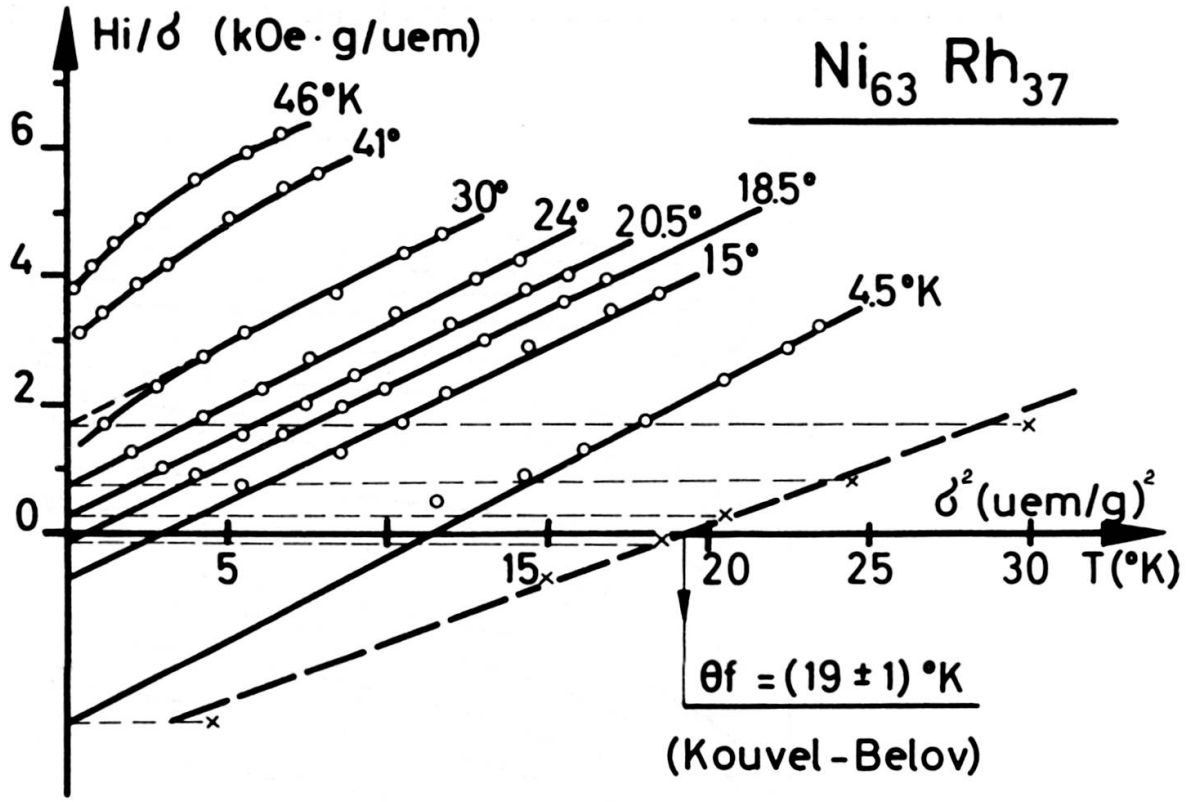


FIG. VII.2.



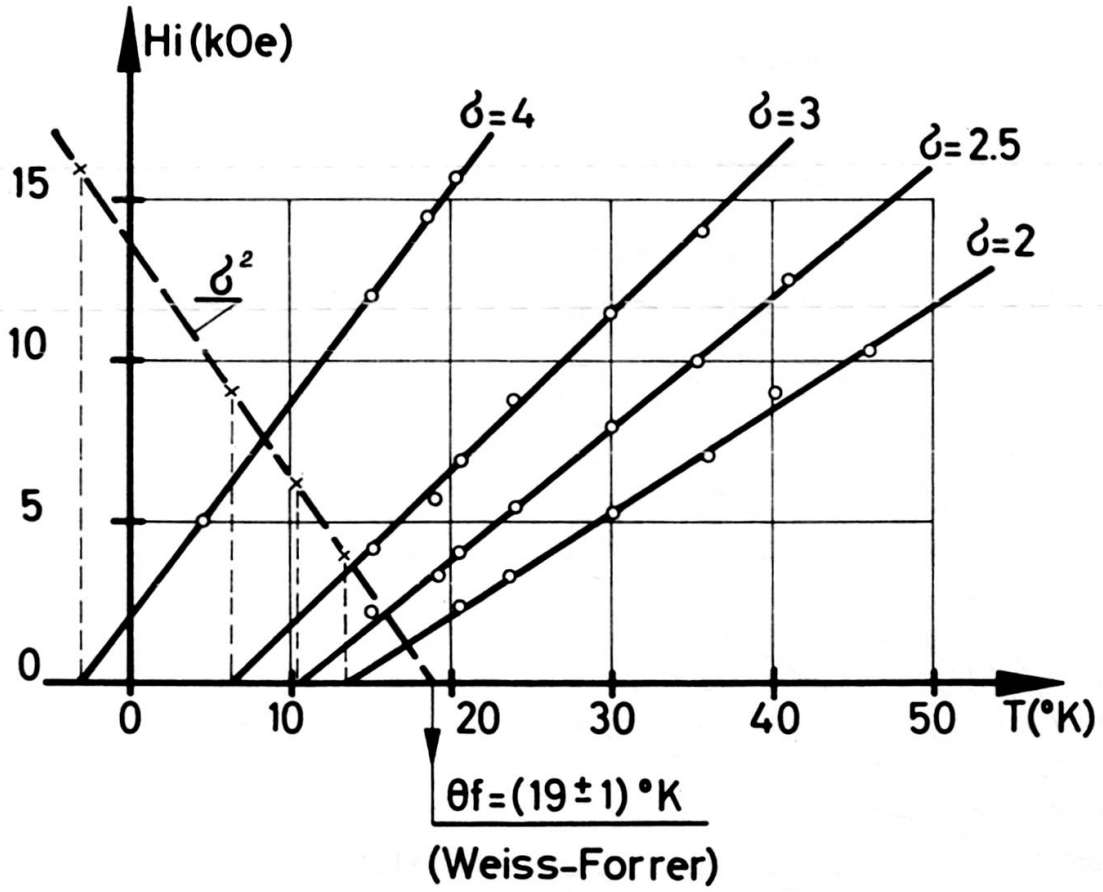


FIG .VII.3*a* et FIG. VII.3*b*

On peut faire remarquer que la température de $T \cong 40°$ K indiquée par (VII.6) comme température d'établissement du ferromagnétisme dans un échantillon $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ également semble très spéculative. Cette température est déduite d'une courbe de susceptibilité différentielle $d\sigma/dH$, et avec des courbes d'aimantation certainement moins détaillées que les nôtres (figure VII.2). Pour comparaison nous avons reporté sur la figure VII.4 de telles courbes de susceptibilités différentielles à plusieurs champs ($H_i = 5$, 10 et 15 KOe) en fonction de la température. On peut noter que le maximum de ces courbes s'accentue et se déplace vers des températures

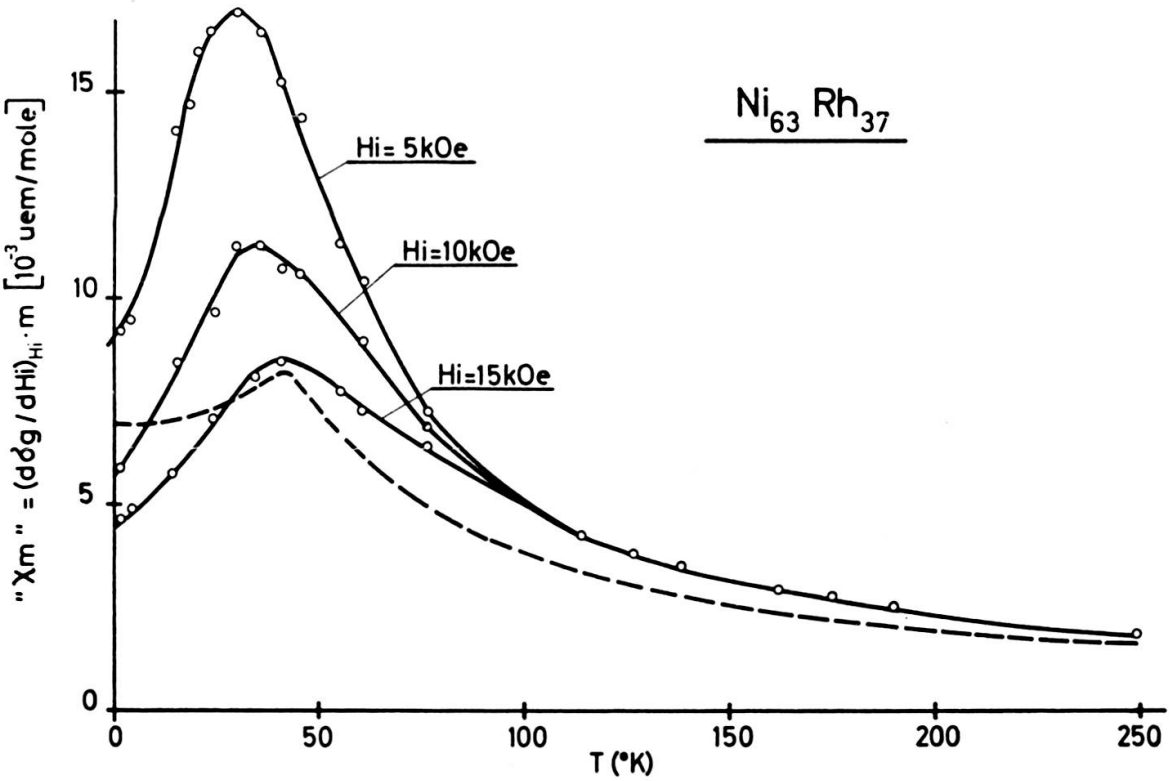


FIG. VII.4

(o): nos mesures (diff. H = 5, 10 et 15 k0e) - - -: mesures de BUCHER (H = ?)

inférieures si H_i diminue. Ainsi le point de Curie du $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ semble mieux déterminé par les méthodes où la susceptibilité initiale devient infinie et où une aimantation spontanée s'amorce (voir les figures VII.3).

La figure VII.5 représente les résultats de susceptibilité sur tous nos alliages Ni-Rh. Ces mesures illustrent assez bien le modèle collectif bien connu de Stoner-Wohlfarth. L'allure de la susceptibilité réciproque en fonction de la température est donnée par $\chi^{-1}(T) = \chi_0^{-1}(T) - \alpha$. Le paramètre α rend compte de l'interaction d'échange (voir la partie III.1) et, en variant, déplace parallèlement les courbes $\chi^{-1}(T)$. La statistique de Fermi explique que la susceptibilité réciproque $\chi_0^{-1}(T)$ sans interaction d'échange, part d'une valeur finie à température nulle, augmente d'abord quadratiquement avec T, et pour des températures supérieures à la tempéra-

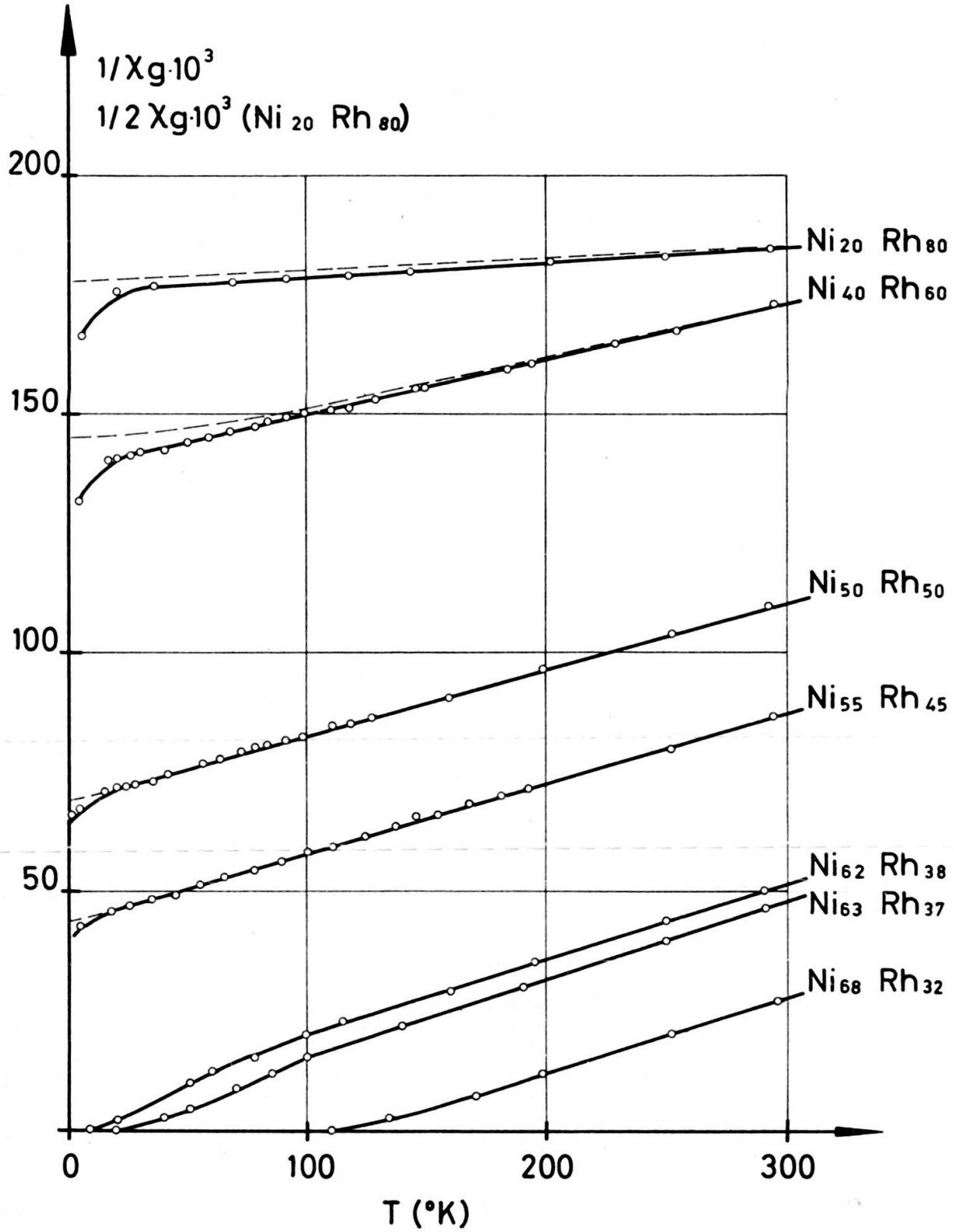

1/Xg·10³
1/2 Xg·10³ (Ni 20 Rh 80)
200
150
100
50
0
100
200
300
T (°K)
Ni20 Rh80
Ni40 Rh60
Ni50 Rh50
Ni55 Rh45
Ni62 Rh38
Ni63 Rh37
Ni68 Rh32

FIG. VII.5

ture de Fermi devient, à l'image d'une loi de Curie-Weiss, linéaire en T [voir par exemple les thèses de Bölling (VII.9) ou de Gerstenberg (VII.22)]. La figure VII.5 montre effectivement une famille de courbes $\chi^{-1}(T)$ qui se déplacent parallèlement selon la composition des alliages, indiquant une constante d'échange qui augmente avec la concentration en Ni dans les composés. En même temps, la température de Fermi semble diminuer quand la concentration en Ni croît vers la composition critique. On mentionnera plus tard l'anomalie en $1/\chi$ pour $T < 100°$ K, concernant les deux spécimens de concentrations magiques (62 et 63 % Ni). A basse température les mesures des alliages contenant plus de 45 % Rh deviennent sensibles à des impuretés métallurgiques: probablement du Fe ayant un moment localisé décrit par une loi de Curie-Weiss. Les courbes en pointillé de la figure VII.5 représentent les mesures corrigées pour une contribution de ces impuretés parasites, selon la méthode appliquée par Manuel (VII. 23) et mentionnée dans la partie II.2.3e; on a pu détecter ainsi de 30 à 90 ppm de Fe dans nos différents alliages.

VII.2. Moment géant du Fe dans Ni-Rh et effet Kondo

Dans le Rh pur le Fe a un moment localisé de 2,2 à 3,4 μ_B par atome, selon les auteurs (VII.19). Ce moment localisé s'illustre par le fait que le Fe suit approximativement une loi de Curie-Weiss $\Delta\chi_{Fe} = C/(T-\theta)$ pour les températures supérieures à environ 25° K, température qui correspond d'ailleurs à θ. Nous avons introduit 0,8 % Fe dans les alliages $Ni_{0,20}Rh_{0,80}$, $Ni_{0,40}Rh_{0,60}$ et $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$. Les susceptibilités du Fe dans ces trois spécimens sont illustrées dans la figure VII.6 sous la présentation classique $\Delta\chi_{Fe}^{-1} = (\chi_g - \chi_0)^{-1}$ en fonction de T, χ_0 est la susceptibilité de l'hôte non dopé mesurée précédemment (voir figure VII.5). Le Fe dans $Ni_{0,20}Rh_{0,80}$ obéit, sauf à très basse température, à une loi de Curie-Weiss avec $\theta \cong -15°$ K, et la constante de Curie permet d'estimer son moment effectif paramagnétique $p_{Fe} = (3{,}8 \pm 0{,}1)\,\mu_B$. De même pour Fe dans $Ni_{0,40}Rh_{0,60}$ on trouve $\theta \cong -5°$ K et $p_{Fe} = (6{,}2 \pm 0{,}1)\,\mu_B$.

Dilué dans l'hôte de composition critique $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$, le Fe est loin de fournir des résultats permettant la recherche d'une droite de Curie-Weiss. $(\chi - \chi_0)^{-1}$ présente entre 100 et 300° K une forte courbure vers le haut, compréhensible si l'on pense à la forte dépendance en température de χ_0 (susceptibilité du $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ non dopé). Il est généralement admis que le moment efficace paramagnétique d'une impureté localisée diluée dans une matrice de susceptibilité élevée varie selon la dépendance en température de la susceptibilité de la matrice χ_0:

— Clogston et al. (VII.11), avec l'hypothèse que $p_{Fe} = p_{Fe}^{ref.}\,(\chi_0/\chi_0^{ref.})$ où $p_{Fe}^{ref.}$ désigne le moment et $\chi_0^{ref.}$ la susceptibilité à une certaine température de référence $T^{ref.}$, ont obtenu une correction de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ en droite de Curie-Weiss satisfaisante pour un spécimen $Rh_{0,1}Pd_{0,9}$ + 1 % Fe.

— SHALTIEL et al. (IV.10) ont amélioré l'hypothèse, et avec $p_{Fe}(T) = p^0_{Fe}[1+\alpha\chi_0(T)]$, où p^0_{Fe} est le moment magnétique sans augmentation due à l'échange et α le facteur de Stoner de renforcement d'échange, et ont également obtenu une correction satisfaisante de $(\chi-\chi_0)^{-1}$ en droite de Curie-Weiss pour un alliage Pd + 1 % Fe. GEBALLE et al. (VII.2) ont confirmé cette dernière hypothèse, qui rend mieux compte du vrai aspect d'un tel moment géant composé du moment propre de l'impureté et de la contribution du voisinage immédiat fortement polarisé.

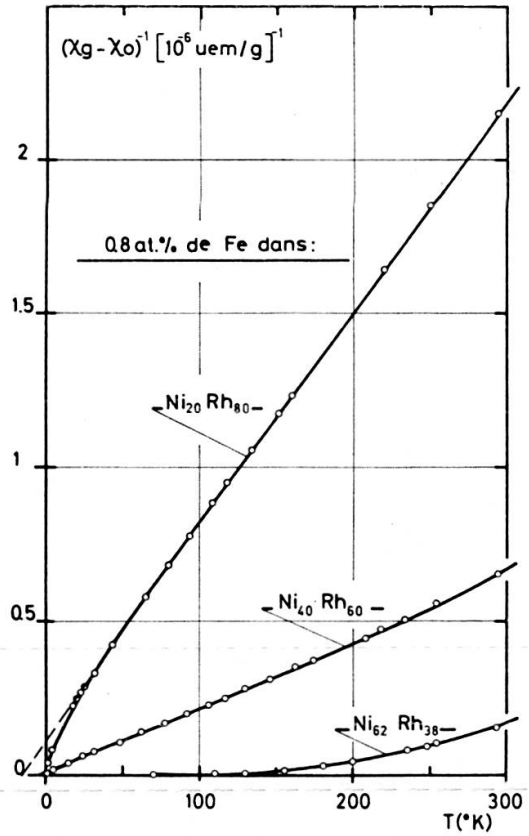


FIG. VII.6

— Le modèle du champ moléculaire décrit dans la partie IV.3 permet d'aboutir à une forme identique pour $(\chi-\chi_0)^{-1}$ que l'hypothèse de SHALTIEL et al.:

$$\frac{1}{\chi^z - \chi_e} = \frac{T - \lambda_{ie}^2 C \chi_e}{C(1+\lambda_{ie}\chi_e)^2},$$

avec $\lambda_{ie} = \alpha$.

A l'aide de ces trois hypothèses ou modèles nous pouvons également redresser notre courbe $(\chi-\chi_0)^{-1}$ pour le spécimen $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ + 0,8 % Fe, en une droite satisfaisante de Curie-Weiss. Mais dans l'hypothèse de Clogston le choix d'une température de référence T^{ref} semble très arbitraire. Et le choix de p^0_{Fe} et de α dans

l'hypothèse de Shaltiel, ou de C et de λ_{ie} dans le modèle du champ moléculaire fournissent deux paramètres mal connus. (Le cas du Gd dilué dans le $LaRu_2$, partie IV.3, était moins critique, car il est bien connu que les moments des terres rares sont mieux définis que ceux des métaux de transition, dont le Fe est un bel exemple). C'est pourquoi nous donnerons comme moment effectif du Fe dans le $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$: $p_{Fe} = (11{,}8 \pm 0{,}2)\ \mu_B$ déduit des mesures d'aimantation à saturation à basse température, corrigées du moment propre de l'hôte. Nous savons déjà que $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ est ferromagnétique avec un point de Curie $\theta_f \cong 8°$ K, et les mesures fournissent σ_0. Les mesures d'aimantation de $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ + 0,8 % Fe corrigées de σ_0 permettent d'obtenir $\Delta\sigma_{Fe}$, et ainsi le moment effectif d'environ 12 μ_B cité plus haut, et d'estimer pour le Fe une température de Curie ferromagnétique $\theta_f \cong 70°$ K. On peut ajouter plusieurs remarques:

— A basse température le moment du Fe dans $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ semble complètement saturé: entre 5 et 16 kOe, $\Delta\sigma_{Fe}$ est constant entre 4,5 et 1,5° K.

— A l'image de la situation du Fe dans le Pd, le Fe présentant un tel moment localisé géant dans le Ni-Rh, la matrice hôte Ni-Rh semble présenter un caractère de forte susceptibilité de bande.

— Toujours à propos du Pd + Fe, RHODES et WOHLFARTH (VII.10) ont classé ces composés ferromagnétiques dans les substances obéissant au modèle intermédiaire du ferromagnétisme électronique collectif plutôt que dans celles illustrant un modèle localisé. Depuis lors des mesures sous hauts champs et de diffraction neutronique ont bien confirmé le caractère localisé du moment du Fe et la polarisation de son entourage. En ce qui concerne le Fe dans le Ni-Rh, si dans la figure VII.5 on reporte la susceptibilité réciproque totale du $Ni_{0,62}Rh_{0,38}$ + 0,8 % Fe, on obtient effectivement une courbe qui se place entre $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ et $Ni_{0,68}Rh_{0,32}$, mais sa pente est telle que cette courbe est loin de se placer parallèlement à la famille des courbes du Ni-Rh non dopé. Il semble ainsi que le Fe est bien localisé et ne participe pas à la bande électronique du Ni-Rh.

— Les deux spécimens ($Ni_{0,40}Rh_{0,60}$) et ($Ni_{0,20}Rh_{0,80}$) + 0,8 % Fe n'ont présenté aucun signe de ferromagnétisme au-dessus de 1,5° K. Les susceptibilités des matrices hôtes χ_0 ne semblent pas suffisantes pour saturer les alliages dopés au Fe. De même la dépendance de χ_0 en température est trop faible (voir figure VII.5) pour rendre visible une variation $p_{Fe}(T)$ sur les courbes $1/(\chi_g - \chi_0)$ (voir figure VII.6) pour le Fe dilué dans les alliages de Rh + 20 et 40 % Ni.

La figure VII.7 montre p_{Fe} — courbe (b) — le moment par atome de Fe (en magnétons de Bohr) pour 0,8 % Fe dilué dans différents alliages Rh-Ni. On voit que p_{Fe} augmente avec la concentration en Ni, en bonne relation avec χ_M — courbe (c) — la susceptibilité molaire du Ni-Rh non dopé, àtempérature ambiante (en *uem*/mole).

En ce qui concerne le Fe dans le Rh pur, les travaux de KNAPP (VII.19) semblent mettre en évidence un effet Kondo: le Fe voit son moment compensé à basse température grâce au couplage antiferromagnétique de l'ion avec les électrons de conduction. Si un tel effet Kondo existe dans le Rh et dans les alliages Ni-Rh riches en Rh, et si la température de Kondo T_K correspond bien, en valeur absolue, à la température de Curie-Weiss θ déduite du comportement paramagnétique de la susceptibilité du Fe localisé, nos mesures peuvent montrer que pour le Fe dilué dans le Ni-Rh,

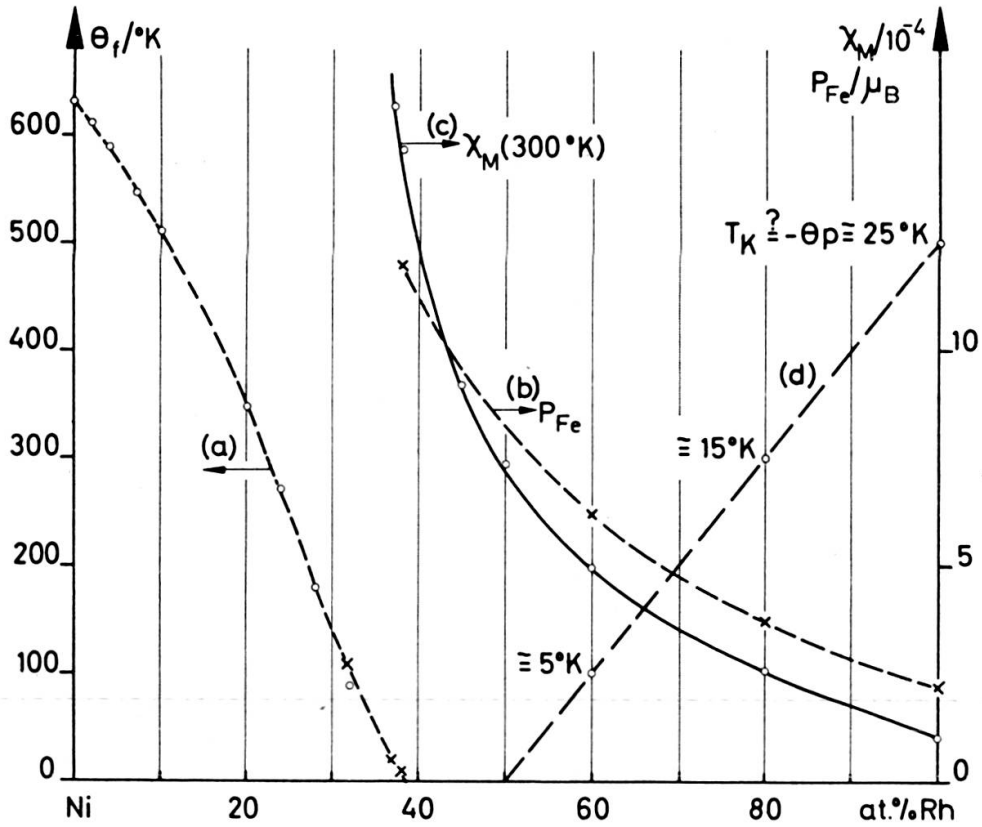


FIG. VII.7

l'effet Kondo diminue quand la concentration en Ni augmente. De 25° K, environ dans le Rh pur (mesures de Knapp), T_K diminue selon nos mesures [voir la figure VII.6 et la courbe (*d*) de la figure VII.7] vers 15° K pour 20% Ni et 5° K pour 40% Ni. On peut supposer la disparition de l'effet Kondo sur la susceptibilité pour la composition extrapolée $Ni_{0,50}Rh_{0,50}$. Cette composition semble d'ailleurs être celle pour laquelle 0,8% Fe rend l'hôte ferromagnétique.

VII.3. SUPERPARAMAGNÉTISME DANS LE Ni-Rh

Nous avons déjà mentionné qu'un comportement superparamagnétique peut se manifester à la concentration critique pour l'établissement du ferromagnétisme dans une série d'alliages présentant une transition para-ferromagnétique. Le cas du Ni-Cu

est bien connu et des complications métallurgiques se produisent pour environ 40 à 45 % Ni. Le Pd-Ni semble échapper au phénomène à cause certainement de la très bonne solubilité du Ni dans le Pd, à la faible concentration critique pour le ferromagnétisme.

Dans le Ni-Rh la présence d'inhomogénéités dans la concentration (qui peuvent former les « clusters » responsables pour le superparamagnétisme) se manifeste principalement dans le voisinage de la concentration magique 62 à 63 % Ni. Les mesures de chaleurs spécifiques de Bucher et al. (VII.6) sur un échantillon contenant 63 % Ni montrent une anomalie prononcée pour $T < 8°$ K. Cette anomalie disparaît pour les concentrations voisines de 70 % Ni du côté ferromagnétique, et de 55 % Ni du côté paramagnétique de la série Ni-Rh.

HAHN et WOHLFARTH (VII.20) présentent l'alternative où cette anomalie de chaleur spécifique peut s'expliquer par un modèle superparamagnétique d'une facon plus satisfaisante que par la théorie des paramagnons.

Supposons dans une matrice non-ferromagnétique un système de clusters ferromagnétiques dans un état d'énergie minimale. A cause de l'agitation thermique le vecteur d'aimantation des clusters oscille à très basse température dans des directions données par l'énergie d'anisotropie cristalline. Cet effet donne un terme C' dû aux clusters à la chaleur spécifique à basse température (chaque cluster a une chaleur spécifique de l'ordre de k), à ajouter aux termes électronique et de réseau, soit:

$$C/T = \gamma + \beta T^2 + C'/T.$$

Pour plus de détails, voir la référence (VII.20).

La présence de ces petits domaines ferromagnétiques au sein des alliages se manifeste sur les propriétés magnétiques (VII.24). Une telle assemblée de clusters peut se décrire d'une façon analogue au traitement de Langevin du paramagnétisme, dans le cas idéal par exemple de particules de Fe en suspension dans du *Hg*. Dans le cas du Ni-Rh il semble vain de vouloir chercher une telle évidence de superparamagnétisme parfait:

— par exemple la saturation paramagnétique donnant l'aimantation proportionnelle à H/T n'a pas pu être retrouvée dans nos alliages Ni-Rh de compositions critiques;

— et effectivement dans les alliages Ni-Rh il ne faut pas s'attendre à se trouver en présence de réelles précipitations ferromagnétiques de Ni, mais plutôt de fluctuations de concentration autour de la composition nominale qui peuvent avoir des points de Curie supérieurs au point de Curie de l'alliage global.

Néanmoins la présence de clusters peut rendre compte de l'allure des courbes $(1/\chi, T)$ pour deux spécimens de composition critique, reportées sur la figure VII.8. Au-dessous de 100° K, la susceptibilité réciproque s'écarte de son comportement linéaire en s'incurvant vers le bas, ce qui peut s'expliquer par la manifestation pro-

gressive de « clusters » ferromagnétiques, qui augmentent progressivement la susceptibilité globale de l'alliage. Analysant les résultats des mesures de susceptibilité (figure VII.8) et d'aimantation (figure VII.2) magnétiques concernant notre spécimen $Ni_{0,63}Rh_{0,37}$ [de même composition nominale que le spécimen de concentration magique de (VII.6)], Hahn et Wohlfarth (VII.20) ont estimé un moment moyen d'approximativement 200 μ_B et une température de Curie d'environ 40° K par « cluster », estimations très difficiles car dans l'analyse la contribution des clusters est fortement masquée par l'importante susceptibilité de l'hôte propre.

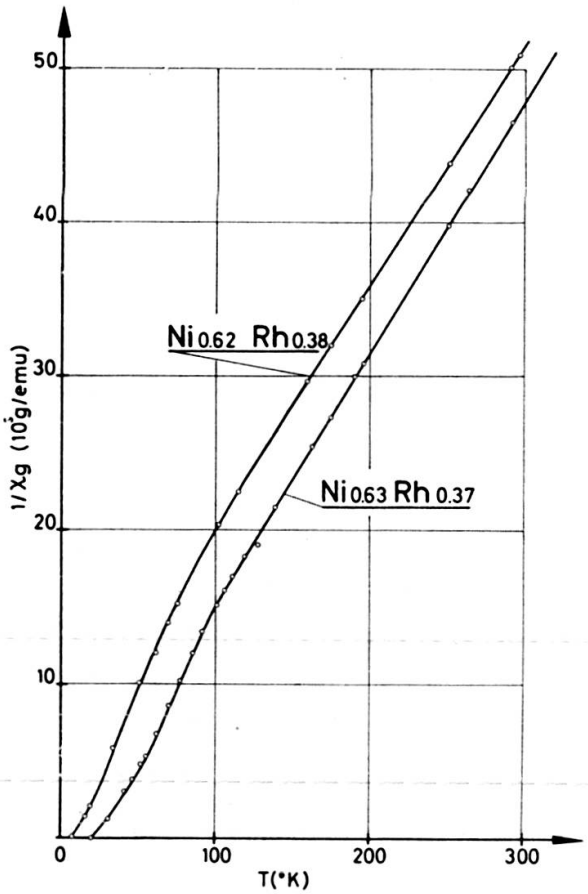


FIG. VII.8

VII.4. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les mesures de susceptibilités (figure VII.5) ont montré que l'on peut comprendre l'essentiel du comportement magnétique des alliages Ni-Rh à l'aide d'une susceptibilité de bande renforcée par une interaction d'échange croissant avec le pourcentage en Ni. D'après les idées de FRIEDEL et LENGLART (VII.25) une augmentation de l'échange pourrait s'expliquer par une diminution de l'interaction spin-orbite en passant de la deuxième période des métaux de transition à la première période.

Pour les compositions où les alliages Ni-Rh sont presque ferromagnétiques, les mesures magnétiques mises en relation avec les résultats de chaleur spécifique de Bucher et al. (VII.6) peuvent présenter certaines évidences d'effets fins tels que ceux dus aux paramagnons, bien établis par exemple dans les alliages Rh-Pd-Ag (voir la thèse de Berk). Mais vu d'une part les idées de FULDE et LUTHER (VII.26) qui constatent que dans un alliage impur le coefficient de chaleur spécifique électronique est bien renforcé par les paramagnons, mais que par contre une anomalie en log T de la chaleur spécifique à basse température est improbable dans le cas où le libre parcours moyen des électrons est sévèrement réduit par les impuretés; et vu d'autre part que le modèle superparamagnétique de Hahn et Wohlfarth (VII.20) rend compte de l'anomalie de chaleur spécifique dans les alliages de composition critique d'une manière plus satisfaisante que le terme en log T utilisé dans (VII.6), nous estimons que cette anomalie est due à des fluctuations de polarisation, dues à la présence d'inhomogénéités dans la composition des alliages.

Les mesures de vitesses du son de Walker et Ortelli (VII.21) montrent une légère anomalie également à la concentration critique des composés Ni-Rh, qui peut mettre en évidence une variation de la susceptibilité, mais on peut remarquer que la température de Debye de ces alliages varie de la même facon (VII.27). La R.P.E. du Gd dans les alliages Ni-Rh a été observée dans les alliages Ni-Rh par H. Cottet (VII.21), et les résultats sont également compatibles avec un modèle de bande. Toutes les expériences semblent donc converger et indiquer que la série d'alliages Ni-Rh fournit effectivement un nouvel exemple de substances à haute susceptibilité, illustrant un modèle de bande à fort échange. Mais la situation est moins évidente que dans les alliages de Pd, car des difficultés métallurgiques engendrent des « clusters » ou des fluctuations de concentration qui gênent l'interprétation des résultats, spécialement dans les alliages de compositions critiques. Les expériences avec des impuretés de Fe dilué dans Ni-Rh ont fourni des évidences de moment géant localisé, qui comme dans le Pd, confirment la valeur élevée de la susceptibilité de bande; et incidemment les mesures dans les alliages riches en Rh ont révélé un effet Kondo sur le Fe. A première vue la coexistence d'un moment géant et d'un effet Kondo semble paradoxale; un moment géant implique un couplage ferromagnétique entre l'ion Fe et les électrons itinérants, alors que l'effet Kondo ne peut avoir lieu que dans le cas d'un couplage antiferromagnétique. Cette situation rappelle les observations faites dans le Pd où le Fe a également un moment géant attribué au couplage parallèle des électrons $4d$ de la matrice, et où, simultanément, la polarisation observée par RPE sur des impuretés de Gd était négative (voir IV.10). Dans le cas du Pd il semble que l'on soit en présence d'un complexe porteur du moment géant, ce complexe étant composé du moment du Fe et d'atomes voisins de Pd polarisés parallèlement par le Fe dans un volume d'environ 1000 $Å^3$. Les impuretés de Gd inclues dans un tel complexe ne peuvent pas être observées par résonance, le déplacement des raies RPE étant trop important: par contre, la résonance des ions Gd est

observée à l'extérieur du complexe qui induit une polarisation légèrement négative. Dans le cas du Ni-Rh il est possible que l'on se trouve en présence d'un tel complexe, porteur d'une polarisation parallèle et donc d'un moment géant, entouré d'électrons polarisés négativement qui donnerait lieu à basse température à l'effet Kondo. Dans le Ni-Rh, Cottet a aussi observé un déplacement négatif de la raie RPE du Gd.

De toute facon le problème de l'effet Kondo sur des impuretés diluées dans des métaux ou alliages de métaux de transition n'est pas résolu. En ce qui concerne le Fe dans le Rh, Knapp a mis en relation ses mesures de susceptibilité et les mesures de résistivité de Coles (VII.19), et développé un modèle à deux bandes où la bande d est responsable du comportement magnétique et les bandes s et d des propriétés de transport. Pour vérifier l'applicabilité de ce modèle dans le Ni-Rh, des mesures préliminaires de résistivité ρ (VII.28) sur des fils tirés de nos échantillons $Ni_{.40}Rh_{.60}$ et $Ni_{.40}Rh_{.60}$ + 0,8 % Fe ont été effectuées: la variation du moment du Fe p_{Fe} à basse température (T_K supposée d'environ 5° K) ne peut pas être exprimée en fonction de la résistivité, aucune variation nette de ρ_{Fe} n'étant observée.

En guise de conclusion, nous pouvons encore rapporter quelques résultats concernant un alliage $Ni_{0,30}Cu_{0,70}$ + 0,8 % Fe. Le Ni-Cu semble présenter des propriétés identiques au Ni-Rh. Rappelons que la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme dans la série Ni-Rh se situe à environ 61 % Ni, compte tenu de l'influence d'éventuels « clusters », et que le Fe dans le Rh pur a une température de Kondo T_K d'environ 25° K. Comly et Kouvel ont trouvé une concentration critique de 44 % Ni dans la série Ni-Cu (VII.7), et T_K pour le Fe dans le Cu pur est estimée à environ 16° K (VII.29). Pour le Fe dans l'alliage $Ni_{0,30}Cu_{0,70}$ nous n'avons observé aucune manifestation d'un effet Kondo telle que l'existence d'une température négative de Curie-Weiss ou des anomalies de susceptibilité à basse température produisant une courbure de $1/(\chi-\chi_0)$ vers le bas que Hurd (VII.29) a observée dans Cu + Fe, Knapp (VII.19) dans Rh + Fe et nous-mêmes dans les alliages riches en Rh de (Ni-Rh) + Fe. Au contraire, $1/(\chi-\chi_0)$ pour 0,8 % Fe dans $Ni_{0,30}Cu_{0,70}$ (voir la figure VII.9) présente à basse température une courbure vers le haut. Sans doute avons-nous choisi une composition trop proche de la composition critique du Ni-Cu, d'autant plus que l'effet Kondo sur le Fe se produit à plus basse température dans le Cu que dans le Rh; néanmoins à 1,5° K l'alliage mesuré n'est pas encore ferromagnétique.

Mais les mesures de la figure VII.9 permettent de calculer la valeur semi-géante de $p_{Fe} = (5{,}7 \pm 0{,}2)\ \mu_B$ du moment effectif paramagnétique du Fe dans $Ni_{0,30}Cu_{0,70}$. Hurd a mesuré $p_{Fe} \cong 3{,}7\ \mu_B$ dans le Cu pur (VII.29). Tournier (VII.30) a mesuré des p_{Fe} d'environ 6 μ_B dans des alliages ferromagnétiques de Ni-Cu. Ainsi grâce à ces mesures dans le Ni-Cu ($p_{Fe} = 3{,}7\ \mu_B$ dans le Cu pur, 5,7 μ_B dans le $Ni_{0,30}Cu_{0,70}$, et environ 6 μ_B pour des alliages plus riches en Ni), et grâce aux travaux concernant le moment du Fe dans des alliages à base de Pd et Pt [voir la

courbe de GEBALLE et al. (VII.12) où p_{Fe} est illustré en fonction de la susceptibilité de la matrice hôte], il semble possible de prévoir une situation identique pour p_{Fe} dans le Ni-Rh: de la valeur d'environ 3 μ_B dans le Rh pur, p_{Fe} augmente avec la concentration en Ni pour se saturer à environ 12 μ_B dans les alliages ferromagné-

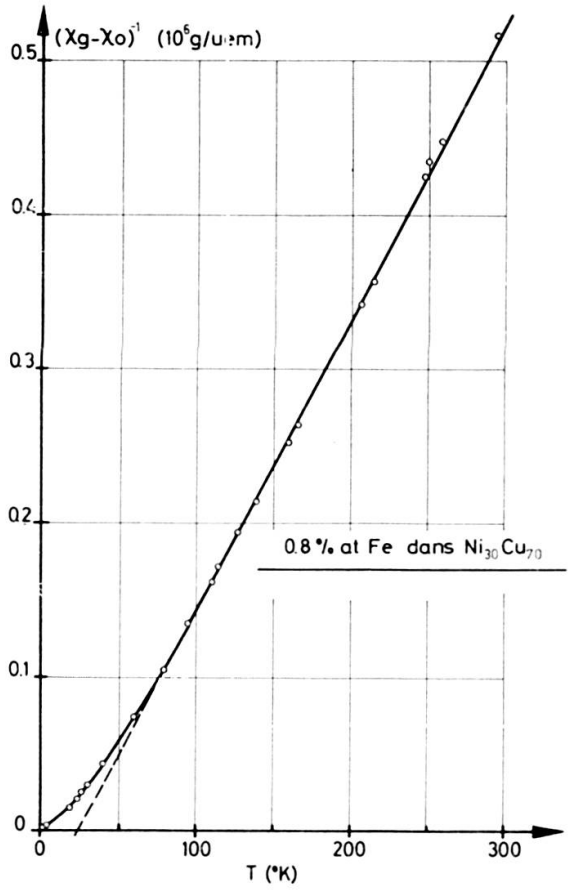


FIG. VII.9

tiques plus riches en Ni. De la même facon que des mesures de diffraction neutronique dans des alliages Pd + Fe (VII.31) ont permis d'explorer le complexe produisant le moment géant, de grands espoirs sont fondés sur des mesures de diffraction neutronique dans des alliages Ni-Rh et Ni-Cu dopés de Fe. De telles recherches sont en cours (VII.32) avec attention spéciale aux phénomènes de superparamagnétisme dans des alliages de composition critique.