

Propriétés magnétiques d'alliages de susceptibilité élevée

Autor(en): **Donzé, Paul**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **22 (1969)**

Heft 3

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739162>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'ALLIAGES DE SUSCEPTIBILITÉ ÉLEVÉE

PAR

Paul DONZÉ

(Avec 33 figures et 3 tables de résultats)

TABLE DES MATIÈRES

	INTRODUCTION ET SOMMAIRE	669
I.	QUELQUES GÉNÉRALITÉS	671
	I.1. Grandeurs magnétiques. Définitions et Unités	671
	I.2. Méthode de mesures	673
II.	PARTIE EXPÉRIMENTALE	676
	II.1. Description de l'appareillage	676
	II.1.1. Le champ magnétique	676
	II.1.2. La balance.	677
	II.1.3. Les basses températures	681
	II.1.3a. Le cryostat	681
	II.1.3b. Thermométrie	681
	II.1.4. Installation de l'appareillage	683
	II.2. Calibration de l'appareillage et précision des mesures	685
	II.2.1. Balance et thermomètres.	685
	II.2.2. Le champ magnétique.	687
	II.2.3. Autres sources d'erreurs et corrections diverses	692
	II.2.3a. Le champ de désaimantation	693
	II.2.3b. Influence de la position du spécimen	694
	II.2.3c. Effets du gaz d'échange	695
	II.2.3d. Comportement magnétique de la suspension	695
	II.2.3e. Effets d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons	696

III.	NOTIONS THÉORIQUES	
	Comment présenter les résultats de mesures	697
III.1.	Susceptibilité des métaux	698
III.2.	Moments localisés	701
III.3.	Ferromagnétisme	703
III.4.	Remarque sur les impuretés magnétiques localisées	704
IV.	Gd DILUÉ DANS LE LaRu_2	706
IV.1.	Susceptibilité du LaRu_2 « pur »	706
IV.2.	Les mesures de $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$	710
IV.3.	Modèle du champ moléculaire	712
IV.4.	Discussion des résultats	714
V.	TERRES RARES DILUÉES DANS Ag ET Au	715
V.1.	Ce dans Ag et Au	717
V.2.	Pr et Nd dans Au	718
V.3.	Eu et Gd dans Ag et Au.	718
V.4.	Yb dans Ag et Au	719
VI.	Cr ET Mo DANS Pd	723
VI.1.	Faits expérimentaux acquis	724
VI.2.	Nos mesures	725
VI.2.1.	Pd « pur »	725
VI.2.2.	Les alliages Pd + Cr, Mo et W	728
VI.3.	Discussion des résultats de mesures	731
VII.	COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DU Ni-Rh	733
VII.1.	Susceptibilité et aimantation magnétiques d'alliages Ni-Rh	735
VII.2.	Moment géant du Fe dans Ni-Rh et Effet Kondo	741
VII.3.	Superparamagnétisme dans le Ni-Rh	744
VII.4.	Discussion des résultats	746
	LISTE DES RÉFÉRENCES	750

ABSTRACT

This thesis begins with the description of the set up and functioning of a magnetic susceptibility apparatus based on the Faraday-Curie method. It operates by measuring (by means of an electrobalance) the force acting on small specimens in constant H dH/dy magnetic configuration, in applied fields between 2 and 17 KOe, over the whole temperature range 1.5 — 300° K.

Investigating the magnetostatic properties of metallic samples can:

- i) contribute to the knowledge of the electronic band structure of pure metals and alloys;
- ii) provide information on the magnetic state of atoms in solutions, because such impurities often alter in a significative way the susceptibility of the host metal.

In both cases we may have to deal with a high susceptibility either because of an important paramagnetic band contribution, sometimes enhanced by interelectronic exchange interaction, or because of the presence of magnetic impurities exhibiting localized moments with a Curie—like behaviour.

After having briefly recalled some theoretical notions with special emphasis on the manner of making full use of the measurements, susceptibility results are then presented, concerning a large variety of metallic alloys.

- 1) In agreement with a simple molecular field model, the exchange interaction between the Gd^{3+} ions and the conduction electrons of the host $LaRu_2$ could be directly observed on the results of susceptibility measurements of $LaRu_2$ doped with Gd .
- 2) Diluted in Ag or Au the “normal” Rare Earths behave like isolated ions, but the results concerning the “abnormal” Ce , Eu and Yb have proved the instability of their electronic valence state. A magnetic manifestation of the Kondo effect is probable on Yb diluted in Au .
- 3) The magnetic properties of the dilute system $Pd—Cr$ were investigated and susceptibility results give rise to a conflicting situation.
- 4) Measurements in the $Ni—Rh$ system confirm the high band susceptibility in these alloys, especially for Ni concentrations near the critical composition for the onset of ferromagnetism, where other effects such as superparamagnetism are evident. Fe in solution in $Ni—Rh$ exhibits a “giant” magnetic moment in competition with the Kondo effect in Rh —rich alloys.

INTRODUCTION ET SOMMAIRE

Depuis bientôt quarante ans la structure électronique des métaux fait l'objet de nombreux travaux et spéculations. En témoigne par exemple la quantité importante de recherches poursuivies pour démontrer et expliquer le phénomène du ferromagnétisme dans certains métaux, et alliages de métaux de transition.

En bref, deux grands courants d'idées se sont développés simultanément:

— L'un prend sa source dans le modèle de bande électronique [Mott et Stoner en sont les pionniers]. Un modèle à « un » électron a d'abord été édifié et est actuellement assez évolué pour permettre l'étude d'effets « à plusieurs corps » dans les métaux.

— L'autre est issu de la théorie atomique localisée de Heitler-London [Heisenberg est le premier défenseur de ce modèle].

Plus récemment il s'est manifesté une grande activité, à la fois théorique et expérimentale, dont le but à atteindre est la meilleure compréhension possible de l'existence et des propriétés de moments magnétiques localisés sur des atomes dilués dans diverses substances métalliques hôtes. (L'état de la situation est résumé sur le diagramme de la page 705 dû à Coles).

Les mesures de susceptibilités magnétiques se sont toujours avérées être d'efficaces outils dans l'édification et l'évolution de ces théories, et leur contribution semble essentielle à la solution de ces problèmes du magnétisme.

En effet la susceptibilité magnétique d'un métal ou alliage se présente sous plusieurs côtés intéressants :

— La susceptibilité dépend des aspects variés de la distribution électronique et du mouvement des électrons dans une substance pure; elle apporte ainsi des informations sur la structure de bande électronique.

— Des atomes en solution, ou impuretés, peuvent altérer d'une manière importante et significative la susceptibilité d'une substance, ce qui peut fournir des renseignements sur l'état des impuretés.

— Du point de vue expérimental la susceptibilité est en outre une des rares propriétés électroniques qui ne soit pas de transport.

Les mesures de susceptibilité et d'aimantation magnétiques permettent une étude directe du comportement macroscopique d'un système. Si l'on soumet ce système à l'influence d'un champ magnétique extérieur, la réponse à cette perturbation est l'aimantation. Dans le cas d'une perturbation faible la réponse du système est en général linéaire: la *susceptibilité* est le facteur de proportionnalité entre la perturbation et la réponse, entre le champ et l'aimantation magnétiques.

Certains métaux et alliages métalliques peuvent présenter une *susceptibilité élevée*: soit en raison d'une contribution paramagnétique de bande importante (tel est le cas dans le LaRu_2), éventuellement renforcée par l'interaction d'échange inter-électronique (dans le Pd et le NiRh par exemple); soit à cause de la présence d'impuretés localisées présentant un moment magnétique qui obéit, en fonction de la température, à une loi de Curie ou Curie-Weiss (par exemple les Terres Rares [T.R.] diluées dans LaRu_2 , Ag ou Au; ou encore le Fe en solution dans Pd ou Ni-Rh).

Ce travail débute par la description [Parties I et II] de la méthode de mesure utilisée et de l'appareillage développé et exploité pour mesurer les propriétés magnéto-statiques de nos divers alliages.

Quelques bases théoriques sont ensuite évoquées [Partie III] en insistant particulièrement sur la façon de présenter les mesures, et d'en exploiter les résultats.

Les parties suivantes [Parties IV, V, VI et VII] sont consacrées à la présentation des résultats de nos mesures. Le large éventail d'impuretés étudiées en solution dans diverses matrices hôtes, de propriétés différentes souvent, permet de démontrer diverses manifestations magnétiques de ces impuretés localisées (ou non ?):

— L'interaction d'échange entre les ions Gd et les électrons de conduction du LaRu_2 , peut s'observer directement sur les résultats de mesures de la susceptibilité d'un composé $\text{LaRu}_2 + \text{Gd}$, en accord avec un modèle simple du type champ moléculaire. [Partie IV].

— Diluées dans Ag ou Au les T.R. « normales » se comportent magnétiquement comme des ions isolés, avec d'éventuels effets dus au champ cristallin, à basse température. Les résultats de mesures magnétiques concernant les T.R. « anormales »

(Ce, Eu et Yb) illustrent l'instabilité de leur état de valence électronique; un effet Kondo est possible sur Yb dans Au [Partie V].

— Les propriétés d'une impureté telle que le Cr, élément de transition 3d, au sein d'un métal fortement paramagnétique comme le Pd, ne sont pas encore bien connues. De nombreux obstacles se dressent devant l'interprétation des résultats de mesures, magnétiques entre autres, concernant le système d'alliages *Pd-Cr*, actuellement très étudié. [Partie VI].

— Les mesures sur des alliages Ni-Rh confirment la haute susceptibilité de bande de ce système, spécialement dans le voisinage de la composition critique pour l'établissement du ferromagnétisme, où d'autres effets (tel le superparamagnétisme) sont également présents. Le Fe en solution dans Ni-Rh présente un moment magnétique « géant » en compétition avec un effet Kondo possible dans les alliages riches en Rh. [Partie VII].

I. QUELQUES GÉNÉRALITÉS

I.1. GRANDEURS MAGNÉTIQUES. DÉFINITIONS ET UNITÉS

Le champ électromagnétique peut se traiter comme un tenseur. Dans certain système de coordonnées on définit ses composantes à l'aide de deux vecteurs - champs \vec{E} et \vec{B} qui apparaissent dans l'équation de Lorentz

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c} \right)$$

exprimant la force agissant sur une particule chargée. La grandeur de ces deux vecteurs dépend du choix de l'unité de charge q , mais non des unités de v/c , rapport des vitesses de la particule et de la transmission du champ électromagnétique. Le vecteur polaire \vec{E} , intensité du champ électrique, exerce une force indépendante du mouvement de la charge. Le vecteur axial \vec{B} , induction magnétique, exerce une force seulement si la charge est en mouvement relativement au système de coordonnées dans lequel \vec{E} et \vec{B} sont évalués. \vec{E} et \vec{B} sont indépendants, mais leurs dérivées par rapport au temps et à l'espace sont reliées par les équations de Maxwell; en particulier l'une de ces équations exprime la tension induite par une variation de champ:

$$V = \int_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = \frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

où C est la courbe de fermeture de la surface S .

Dans le système d'unités de Gauss — les gens qui s'occupent de magnétisme évitent en général le système d'unités Giorgi ! — la tension et le courant électriques sont exprimés en unités électrostatiques (u.e.s.), l'induction magnétique \vec{B} en unités électromagnétiques (u.e.m.). Bien que l'intensité de champ magnétique \vec{H} et l'aimantation \vec{M} aient les mêmes unités que \vec{B} , on utilise en général pour B le gauss, pour H l'œrsted, et pour M l'u.e.m./cm³. Une substance ferromagnétique peut s'aimanter d'une manière plus ou moins permanente. Dans le voisinage d'un tel aimant règne un champ magnétique dont l'intensité H est donc exprimée en œrsteds (Oe): par définition un champ de 1 Oe exerce une force de 1 dyne sur un pôle magnétique unité. Un « pôle » magnétique est une fiction théorique, et n'a en fait jamais pu être isolé expérimentalement. Si l'on place une substance dans un champ H , l'induction magnétique, B en gauss, est donnée par l'équation suivante:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$$

La grandeur M est l'intensité d'aimantation, ou moment magnétique par unité de volume de la substance. Soit en u.e.m./cm³. La susceptibilité par unité de volume χ_v est définie comme le rapport entre l'aimantation apparue et le champ magnétique équivalent à la perturbation:

$$\chi_v = M/H$$

La susceptibilité magnétique par unité de masse χ_g est obtenue en divisant χ_v par la densité ρ de la substance considérée:

$$\chi_g = \chi_v/\rho$$

χ_v est une quantité sans dimension, ainsi donc χ_g a les dimensions d'une densité réciproque cm³/g. Assez souvent on se réfère à une « mole » (molécule-gramme ou atome-gramme) d'une substance de masse atomique m et de susceptibilité molaire $\chi_m = \chi_g m$. On peut également pour des raisons pratiques dans le cas d'un corps ferromagnétique faire appel à la notion d'aimantation spécifique, exprimée en u.e.m./g:

$$\sigma_g = \chi_g H = M/\rho$$

En ce qui concerne ces questions de définitions et unités magnétiques, on peut se reporter avec profit à l'article de E. Vogt et M. Höhl, édité dans la série de tables Landolt-Börnstein, référence (I.1); ce travail contient également toutes références concernant les propriétés magnétiques des éléments et alliages métalliques connues en 1961.

I.2. MÉTHODE DE MESURE

« So many different experimental arrangements have been used for the measurement of the susceptibilities of liquids and solids that one might almost think that variety had been the main object in the minds of the workers of this field ».

Cette remarque de L.F. Bates extraite de son livre « Modern Magnetism » édité pour la première fois en 1939 (I.2), laissera certainement quelque peu songeur le lecteur qui va subir plus loin la description d'un appareillage, modèle 1964-1968, basé principalement sur la méthode inventée en 1855 par le génial M. Faraday (I.3). Bien sûr cette méthode de détermination de susceptibilité magnétique qui repose sur la mesure de la force exercée sur un spécimen par un champ magnétique inhomogène a subi de très nombreuses améliorations (I.4). L.G. Gouy, P. Curie, W. Sucksmith, R.M. Bozorth, entre autres, ont présenté bon nombre de variantes, aussi raffinées que sensibles, à cette méthode de force.

Une seconde école utilise pour mesurer les propriétés magnétiques une technique où l'on mesure la variation d'induction magnétique d'un solénoïde due à la présence de l'échantillon. Cette classe de méthode implique la mesure de la tension induite dans une bobine de détection par le changement de flux si l'on fait varier le champ magnétique extérieur, la position de la bobine ou du spécimen. Dans ce type de mesures d'induction se sont illustrés notamment (I.5) D. O. Smith, A. Arrot et J. E. Goldmann, et surtout S. Foner, dont le « magnétomètre à spécimen vibrant » est produit depuis peu de temps par une firme privée, distribué commercialement, et semble actuellement être le meilleur appareillage pour mesures magnétiques par sa précision et son universalité.

Au moment du choix des composantes de notre futur appareillage un tel magnétomètre du type Foner n'était encore qu'à l'état de prototype — son prix de revient est d'ailleurs encore maintenant assez élevé à cause du raffinement de ses parties électronique et mécanique —, et nous avons préféré opter pour le système de mesures plus classique du genre Faraday-Curie.

On trouvera sous (I.6) un certain nombre d'ouvrages concernant ces techniques de mesures magnétiques.

Dans un conducteur métallique les électrons sont mis en mouvement par l'application d'une tension électrique. Dans un champ magnétique la force agissant sur les électrons en mouvement est transmise au fil entier par collisions avec le réseau cristallin, produisant la force suivante par unité de longueur du conducteur parcouru par un courant I :

$$d\vec{F}/dl = (\vec{I} \times \vec{B})/c.$$

Considérons une bobine à N spires, de cadre rectangulaire de dimensions (x_0, y_0) située dans un champ magnétique variable selon z , et dans une position de couple nul.

La force résultante selon la direction y :

$$F_y = \frac{NIx_0}{c} (B_{z1} - B_{z2}) = \frac{NIx_0y_0}{c} \frac{dB_z}{dy}$$

s'écrit plus simplement dans la limite où la variation de B entre le haut et le bas du « cadre », soit y_0 , est faible.

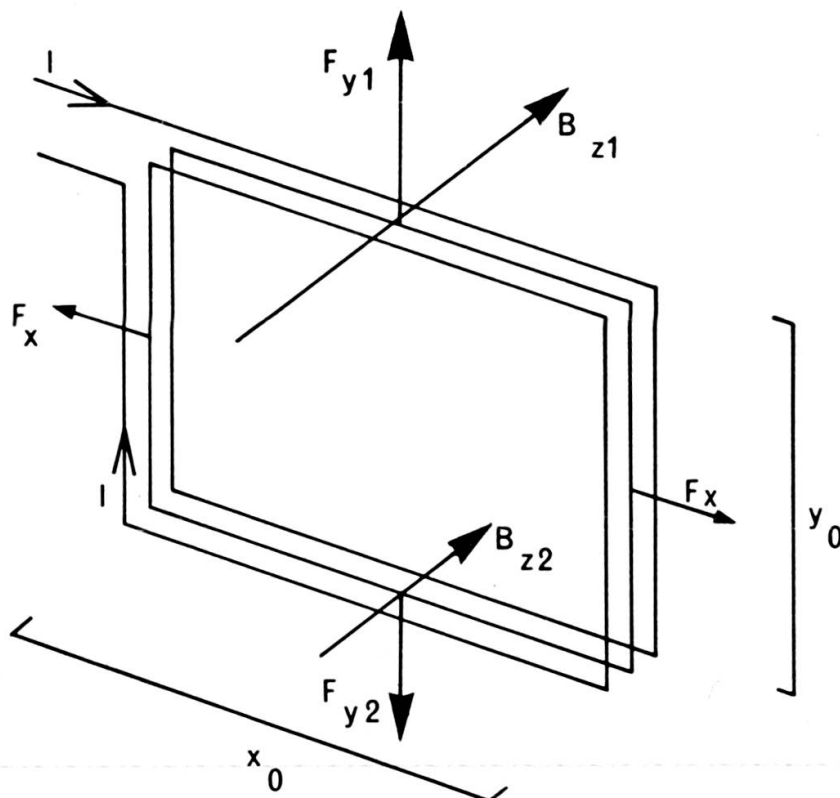


FIG. I

La quantité $p = NIx_0y_0/c$ est qualifiée de « moment magnétique de la bobine ». Si les boucles de courant sont remplacées par un échantillon de substance de moment magnétique p , l'équation $F_y = p dB_z/dy$ est toujours valable.

Soit H_z l'intensité du champ magnétique avant l'introduction du spécimen, fourni par exemple à l'aide d'un électro-aimant de pièces polaires d'axe z . A l'extérieur de l'échantillon, substitué maintenant à la bobine, B et H sont égaux bien que leurs sources soient différentes. \vec{B} résulte de la superposition du champ appliqué et du champ causé par les courants de surface du spécimen uniformément aimanté. \vec{H} a son origine dans la superposition du champ extérieur également et du champ des « pôles magnétiques » dus au terme $\text{rot } \vec{M}$ à la surface du spécimen. A l'intérieur de l'échantillon, l'intensité du champ magnétique est donnée par $H_i = H_z - 4\pi DM$. Une diminution du champ se produit au sein du spécimen, diminution qui dépend de l'aimantation M et d'un facteur géométrique D . D est appelé facteur de désaiman-

tation, $4\pi D$ coefficient de désaimantation et $4\pi DM$ champ de désaimantation. D a la valeur de $\frac{1}{3}$ pour un spécimen sphérique, est nul dans la limite d'une aiguille infiniment longue parallèle aux lignes du champ H , et tend vers l'unité dans l'autre limite d'une plaque infiniment mince perpendiculaire à H . Si l'échantillon de volume V a une susceptibilité volumique χ_v , et si la relation entre l'aimantation et le champ magnétique $M = \chi_v H$ est plus ou moins linéaire, nous pouvons calculer le moment magnétique du spécimen $p = MV = \chi_v H_i V$, et la force agissant sur un échantillon (de dimensions encore infinitésimales) placé dans un champ magnétique inhomogène:

$$F_y = \frac{\chi_v V}{1 + 4\pi D \chi_v} H_z \frac{dH_z}{dy}$$

Dans le cas d'un métal ordinaire, diamagnétique ou normalement paramagnétique, la valeur absolue de χ_v varie entre 10^{-6} et 10^{-4} , et pour un spécimen plus ou moins sphérique ($D = \frac{1}{3}$) nous pouvons laisser tomber le terme $4\pi D \chi_v$ négligeable par rapport à l'unité. Ainsi nous pouvons intégrer la force sur le volume entier de l'échantillon. Si de plus $\frac{1}{H} \cdot y_0 \cdot \frac{dH_z}{dy} \ll 1$ (dans nos conditions expérimentales en général 10^{-3} à 10^{-2}) où y_0 est la dimension de l'échantillon — le diamètre de la sphère — nous pouvons sortir $H_z dH_z/dy$ de l'intégrale:

$$F_y = \chi_v \int \int \int H_z \frac{dH_z}{dy} dV = \frac{\chi_v V}{2} \frac{dH_z^2}{dy}$$

C'est la situation expérimentale dans laquelle se sont placés Faraday puis Curie avec dH_z^2/dy constant sur tout le volume de l'échantillon. En faisant appel à la notion de susceptibilité spécifique $\chi_g = \chi_v/\rho$, avec $\rho = m/V$, nous aboutissons finalement à l'expression de la force agissant sur un spécimen de masse m connue, placé dans la configuration magnétique $H_z dH_z/dy$ constant produite grâce à un aimant de pièces polaires de forme spéciale:

$$F_y = \chi_g m H_z \frac{dH_z}{dy}$$

La mesure de F_y à l'aide d'une balance permet ainsi le calcul de la susceptibilité χ_g d'une substance, dont un échantillon est placé dans les conditions décrites ci-dessus.

Pour citer un exemple et fixer les idées, un spécimen de 50 mg de palladium de susceptibilité approximative $5 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g à température ordinaire, est soumis à une force de 5 dynes dans un $H_z dH_z/dy$ de $20 \cdot 10^6$ Oe²/cm (valeur correspondant à un champ magnétique moyen de 15 kOe); c'est ainsi un changement apparent de masse d'environ 5 mg — $\Delta m = F_y/g$, g étant l'intensité de la pesanteur observée à Genève $980,582 \text{ cm sec}^{-2}$ — qu'il faudra mesurer avec la meilleure précision possible, une fois que la configuration $H_z dH_z/dy$ sera bien connue et contrôlée.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Pour déterminer les propriétés magnétiques d'une substance, et plus spécialement sa susceptibilité, il suffit donc — nous venons de voir les bases de la méthode de Faraday-Curie — d'introduire un échantillon de masse connue dans un champ magnétique inhomogène d'intensité et de gradient connus, et de mesurer la force qu'il y subit. Comment produire, contrôler et connaître la configuration de champ magnétique à gradient lié $H_z dH_z/dy$? Comment mesurer la force F_y avec la précision et la sensibilité suffisantes dans de bonnes conditions expérimentales? Il est du plus haut intérêt d'étudier le comportement magnétique d'un spécimen en relation avec sa température, de même qu'il est essentiel d'étudier les propriétés d'une substance ferromagnétique en fonction du champ magnétique à une température fixe. Ainsi, comment refroidir un échantillon à la température de l'hélium liquide, par exemple; comment contrôler et mesurer la température de l'échantillon dans le domaine de 1,5 à 300° K? De nombreux appareillages ont été décrits dans la littérature, basés sur la méthode de Faraday. En plus des articles généraux déjà cités sous (I.6), nous avons lu avec intérêt les descriptions plus détaillées se trouvant groupées sous la référence (II.1.). Les travaux les plus récents confirment les nombreux avantages de la technique de mesures magnétiques que nous avons choisie.

II.1.1. *Le champ magnétique*: Comme moyen de production de champs magnétiques, nous avons choisi un électro-aimant BRUKER du type B-E 20 B 8 à cause du rapport séduisant (performances/prix) qu'il offre. Cet aimant de conception géométrique favorable pour des mesures magnétiques par la méthode de force, possède des noyaux polaires cylindriques de diamètre 200 mm et un entrefer variable; le circuit magnétique fermé par une culasse double, présente des dimensions généreuses (plus d'une tonne de fer doux spécial). Les bobines d'excitation sont incorporées dans un système de refroidissement à l'eau. Comme alimentation nous disposons d'une génératrice OERLIKON de 10 KW de puissance, stabilisée en courant grâce à un contrôle électronique du courant d'excitation.

La partie essentielle de cet ensemble est bien sûr la paire de pièces polaires spéciales fournissant le produit champ-gradient $H_z dH_z/dy$ constant. Ces pièces de pôles sont de fabrication VARIAN et un certain nombre de conditions ont dû être remplies pour déterminer leur sélection. Pour obtenir des forces $F_y = \chi_g m H_z dH_z/dy$ s'exerçant verticalement sur le spécimen et permettant l'emploi d'une balance, les pièces de pôles doivent présenter une symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe des noyaux polaires de l'aimant. Deux restrictions sont ensuite essentielles en ce qui concerne la configuration du champ magnétique. D'une part la non-uniformité du champ nécessaire à l'obtention d'une force doit être

néanmoins raisonnable par rapport à la dimension des spécimens. D'autre part la région de « force constante » de volume bien supérieur à celui des échantillons est indispensable pour limiter les erreurs dues aux variations de position et de dimension éventuelles de différents spécimens. Ainsi le problème est de choisir des pièces de pôles réalisant un compromis aussi satisfaisant que possible entre ces spécifications compétitives, réservant de plus un entrefer adéquat pour le contrôle des basses températures. La firme VARIAN profitant des travaux (II.2) de SUCKSMITH (1929), FEREDAY (1931), HENRY et collaborateurs (1960) et HEYDING et al. (1961), a pu produire des pièces polaires répondant à nos spécifications :

- un entrefer de 1-1/8" permet l'introduction d'un cryostat dont la queue a un diamètre de 1".
- une zone où $H_z dH_z/dy$ est constante à 1/2 % environ, s'étend selon la verticale sur approximativement 1 cm.
- cette zone de force constante est également celle où $H_z dH_z/dy$ est maximum.

La figure II.1a représente une esquisse des pièces polaires et la position d'un échantillon sphérique dans l'entrefer.

La figure II.1b illustre quelques valeurs du produit $H_z dH_z/dy$ et du champ magnétique H_z en fonction de y , dans le cas où le spécimen est situé dans sa région idéale de configuration magnétique d'environ $20 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2/\text{cm}$.

Avec l'électro-aimant BRUKER, les pièces de pôles VARIAN et la génératrice OERLIKON, nous pouvons effectuer des mesures magnétiques avec des champs compris entre 1,5 et 18 kOe.

II.1.2. *La balance* : Tout d'abord quelques rappels d'ordre historique concernant les moyens de détecter et de mesurer des forces d'origine magnétique. Dans ses travaux de pionnier, Faraday décrit une balance à translation horizontale du type pendule. Curie a développé une balance à équipage mobile horizontal également, suspendu à l'extrémité d'un fil de torsion. Ces dispositifs ont été sensiblement améliorés au cours des ans, permettent éventuellement l'emploi de fours pour des recherches à hautes températures, mais excluent l'utilisation de liquides réfrigérants dans des vases classiques du type Dewar pour des mesures dans la région de températures de l'hélium liquide. Dans ce cas une balance à pesée verticale est indispensable. Des systèmes composés de spirales de quartz ou d'anneaux métalliques déformables (type Sucksmith) ont été largement employés. Mais ces senseurs élastiques présentent une fidélité et une reproductibilité discutables, sont extrêmement délicats et fragiles, et exigent des amplifications optiques. Ainsi une balance classique du type suspension sur couteaux, sur pivots ou encore mieux sur fil de torsion offre actuellement le plus d'avantages et d'universalité pour des mesures de forces magnétiques en fonction de la température. Néanmoins il est essentiel d'assurer une compensation électro-

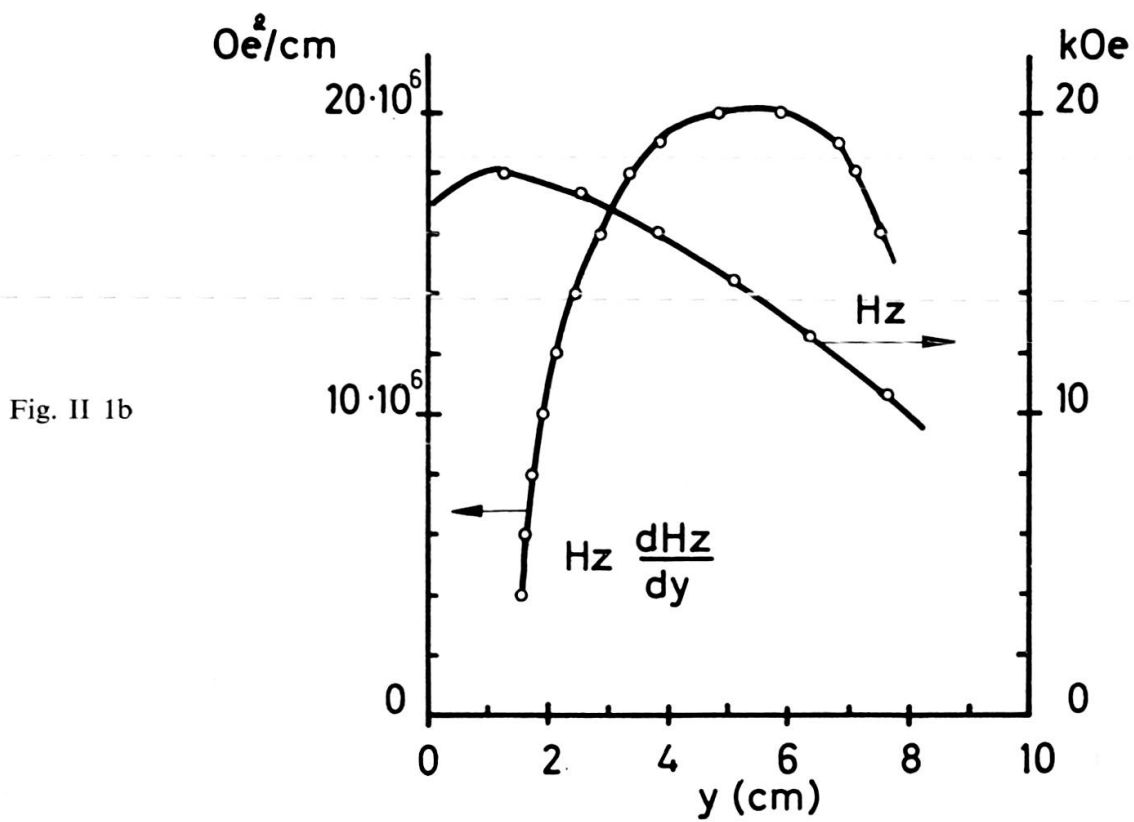
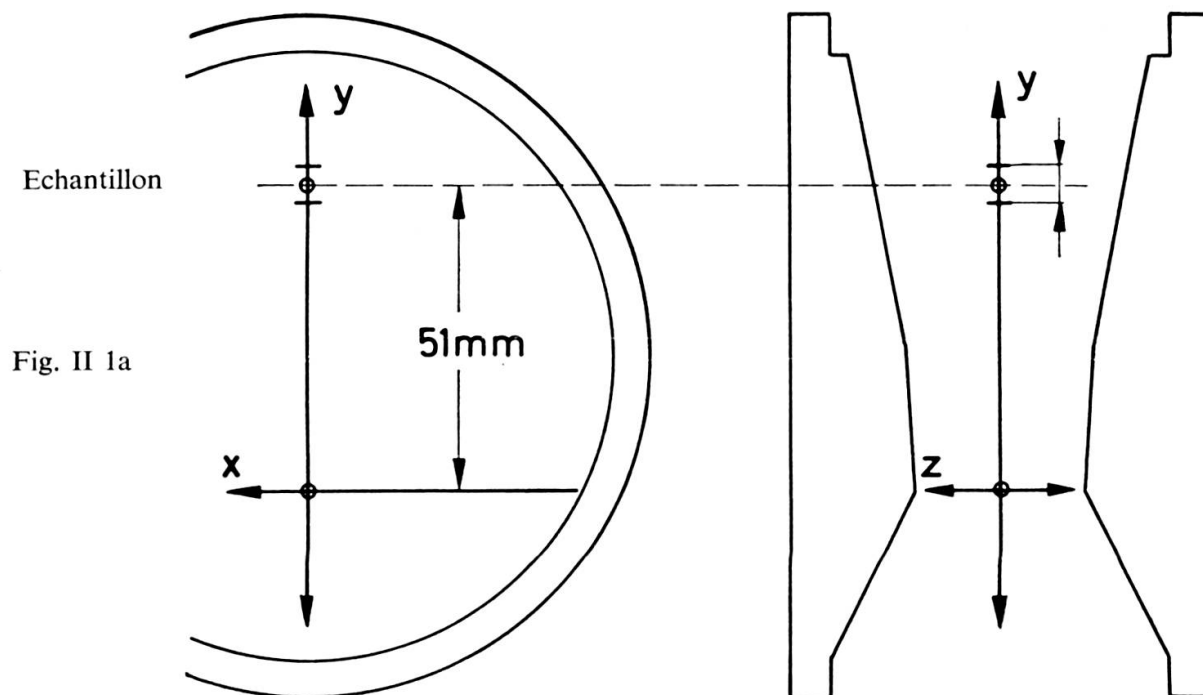


FIG. II.1

magnétique des forces à déterminer pour limiter, et même annuler, les déplacements du spécimen dans le gradient de champ magnétique; ceci pour éviter l'échauffement éventuel d'un échantillon métallique par courants de Foucault, et surtout pour fixer au mieux la position du spécimen dans la même région de champ magnétique au cours d'une série de mesures. Un facteur important dans le choix de la balance est également la dimension des échantillons. Notre appareillage étant destiné à mesurer des alliages métalliques généralement paramagnétiques, mais aussi dia- et ferro-

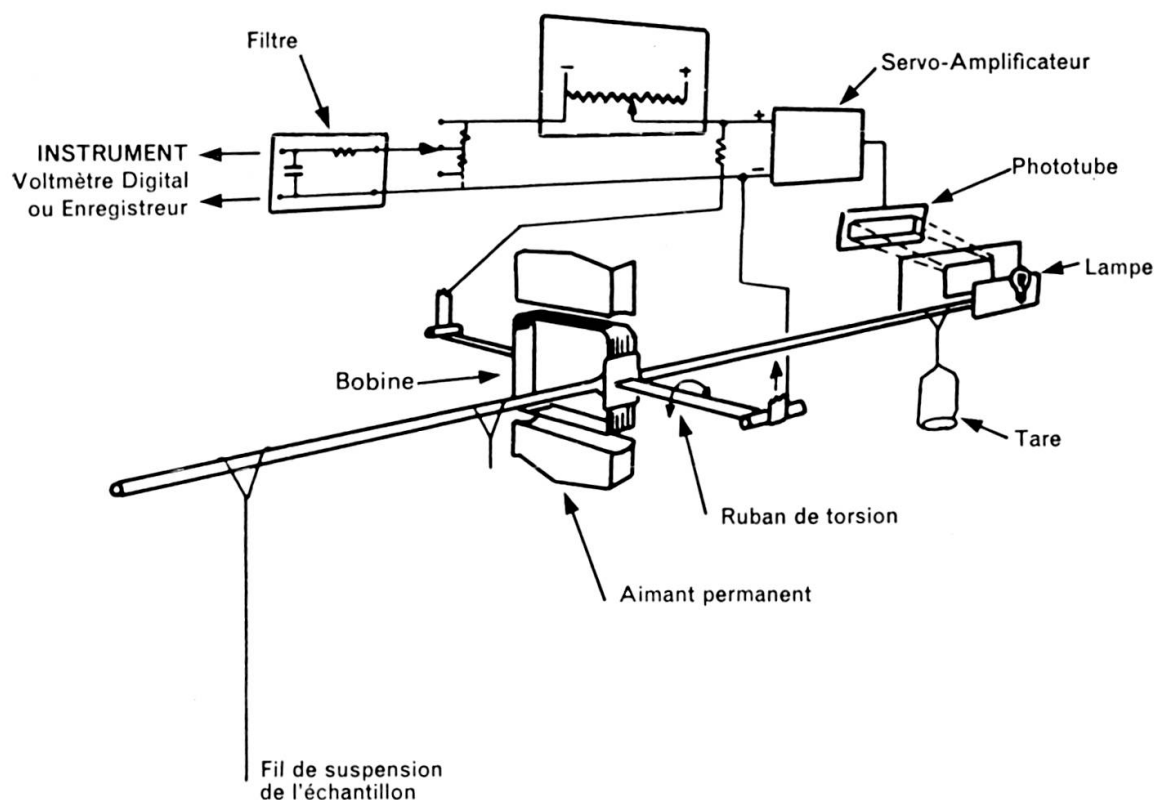


FIG. II.2. — Mécanisme de pesée de la microbalance

magnétiques, nous avons opté pour des spécimens de petites dimensions: de 5 à 200 mg selon la susceptibilité, et de 1 à 10 mm³ selon la densité. Cette petite taille présente de nombreux avantages: économie de substance du point de vue métallurgique, assurance d'une température uniforme dans l'échantillon, confort de l'échantillon dans la région de force constante, et possibilité surtout d'utiliser une microbalance de haute précision développée à l'origine pour des analyses chimiques. Nous avons ainsi adopté une électrobalance CAHN du type RG dont les caractéristiques principales sont les suivantes: on peut charger le fléau d'au maximum 1 gramme dans sa moitié comprenant la boucle de suspension de l'équipage « fil de suspension — support d'échantillon — échantillon »; dans nos conditions expérimentales ordinaires cette capacité maximale représente environ le double de la charge

effective, y compris la force magnétique à mesurer. On peut tarer sur le plateau du demi-fléau de contrepoids la charge morte, et ainsi disposer totalement des 250 mg environ de la compensation électromagnétique pour déterminer la force de Faraday $F_y = g \Delta m = \chi_g m H_z dH_z/dy$. La balance est sensible à des variations de masse de l'ordre de 0,1 μg (10^{-7} gramme), mais nos expériences ont montré en fait une reproductibilité de l'ordre du μg . Dans des conditions standard nous devons compter sur des variations apparentes de masse du spécimen Δm de quelques mg , et ainsi notre précision sur la mesure de la force magnétique atteint généralement et dépasse même 10^{-3} .

L'électrobalance CAHN est un instrument à compensation (voir le schéma sur la figure II.2). Une variation de poids du spécimen cause une déflexion momentanée du fléau. Ce mouvement modifie le courant du tube photoélectrique, changement qui est amplifié et réinjecté dans la bobine fixée au fléau. La bobine se trouve dans le champ d'un aimant permanent, de telle façon qu'un couple est exercé sur le fléau, restaurant l'équipage mobile de la balance dans sa position d'équilibre. Le courant de compensation alimentant la bobine représente ainsi une mesure exacte du changement de poids du spécimen, selon la loi d'Ampère. Ce courant peut être étalonné avec des poids de référence N.B.S., et enregistré ou mieux appliqué aux bornes d'un voltmètre digital. Le ruban de suspension élimine les frottements et définit exactement l'axe de rotation du fléau de construction symétrique. Tout le mécanisme de pesée, grâce à sa régulation électromagnétique, peut être introduit dans un récipient permettant l'évacuation et le contrôle de l'atmosphère ambiante, ce qui élimine notamment les effets dus à la poussée d'Archimède. Autre avantage d'une telle balance à compensation électrique: la constante de temps, tellement critique et gênante dans les balances conventionnelles à couteaux, peut être réduite au maximum, et de plus l'effet des vibrations de l'entourage (causées spécialement par le fonctionnement de pompes à vide) peut être minimisé par l'emploi de filtres électriques. On pourrait néanmoins penser que la présence de champs magnétiques atteignant 20 kOe, enclenchés et déclenchés dans le voisinage de la balance, perturbe le système de compensation électromagnétique. Il s'est révélé qu'à la distance supérieure à 1 mètre séparant l'entrefer de l'électro-aimant et le mécanisme de pesée de la microbalance, de tels effets magnétiques sont imperceptibles. Cet espace de plus d'un mètre est nécessaire pour l'introduction et l'utilisation d'un cryostat à hélium liquide. Avant de décrire le système de contrôle des températures, précisons de suite que le lien entre la balance et le spécimen situé dans la région d'influence magnétique optimale, est assuré par l'intermédiaire d'un fil de quartz long (120 cm environ) et mince (approximativement 300 mg y compris la capsule de l'échantillon). Ce fil représente la partie « délicate » de l'appareillage. Mais le quartz semble actuellement le seul matériau alliant des propriétés magnétiques et mécaniques indispensables: sa susceptibilité diamagnétique est relativement faible et indépendante de la température, et son coefficient de dilatation thermique est négligeable.

II.1.3. *Les basses températures*

II.1.3.a *Le cryostat* : pour effectuer des mesures à des températures inférieures à la température du laboratoire, nous utilisons un cryostat ANDONIAN du genre vase Dewar, permettant la conservation et l'emploi de liquides réfrigérants tels que l'azote et l'hélium liquides. Ce type de dewar en acier inoxydable non magnétique est constitué d'un corps principal classique avec isolation thermique par le vide, enceinte à air liquide, à nouveau isolation par le vide, et enceinte à hélium liquide entourant le tube central de mesures. La partie inférieure est resserrée sous forme de queue pour limiter au minimum l'entrefer de l'aimant et permettre un champ magnétique maximum. La queue comprend 4 parois cylindriques: une paroi extérieure, une paroi en aluminium en contact thermique avec l'écran d'azote liquide et intercalée entre les deux chambres d'isolation sous vide, et deux parois composant une enceinte d'échange thermique en contact par le haut avec le puits d'hélium liquide. Cette enceinte d'échange peut être remplie d'hélium gazeux sec, ce qui permet le contrôle de la température du tube central de mesures en jouant sur la pression du gaz d'échange. Seule l'utilisation de composantes métalliques dans la fabrication du cryostat autorise un diamètre intérieur du tube de mesures aussi « grand » — 1 cm — pour un diamètre de la queue aussi faible — 1 pouce —. La partie supérieure du cryostat contient: tous les orifices de remplissage des liquides cryogéniques et d'échappement des gaz d'évaporation; une sortie de grand diamètre, en forme de té, permettant d'abaisser la température d'ébullition de l'hélium liquide par pompage; les vannes de sortie pour le contrôle du vide dans les trois enceintes d'isolation, d'échange et de mesures; une entrée pour la jauge de niveau d'hélium liquide (cette jauge consiste en une série de résistances au carbone du type Allen-Bradley de caractéristiques très sensibles aux basses températures, et spécialement au point de transition hélium liquide-hélium gazeux; ces résistances sont intégrées dans un circuit électrique); un passage étanche au vide réservé aux traversées des fils des sondes thermométriques (thermocouples et résistance Allen-Bradley).

II.1.3.b *Thermométrie* : nous avons déjà signalé l'importance de la mesure et du contrôle de la température de l'échantillon. En effet la susceptibilité magnétique d'une substance peut évoluer considérablement en fonction de la température, et dans certains cas il est indispensable de mesurer son aimantation en fonction du champ magnétique dans de bonnes conditions isothermes. Le principal inconvénient des mesures magnétiques par la méthode de force est le fait qu'il est impossible de fixer une sonde thermométrique à l'intérieur et même en contact avec la surface du spécimen, sans perturber d'une façon dramatique l'équilibre d'une microbalance qui travaille dans la région du μg . Nous avons déjà mentionné le rôle capital joué par un gaz d'échange, en l'occurrence l'hélium gazeux aussi pur et sec que possible. Ce gaz d'échange transmet à l'échantillon la température des parois intérieures du cryostat d'une manière satisfaisante, si bien qu'en disposant des thermomètres

sensibles et rapides dans le voisinage immédiat de l'échantillon, on peut déterminer la température de ce dernier avec une bonne précision. Comme thermomètres nous avons choisi principalement une série de trois thermocouples et une résistance Allen-Bradley. Un thermoélément présente en effet de nombreux avantages: faible espace exigé par la jonction, fil de petit diamètre — 0,1 mm — minimisant les apports de chaleur extérieure, et les réactions aux variations thermiques. De plus un choix judicieux des éléments thermoélectriques permet une sensibilité optimale dans certains domaines de températures. Comme bain de référence nous utilisons soit la glace fondante (0°C ou $273,2^{\circ}\text{K}$) soit l'azote liquide ($77,3^{\circ}\text{K}$). Dans la zone 50 à 300°K le couple cuivre-constantan (Cu-Ko) est très favorable et réputé pour sa fidélité. Le couple $\text{Au}+2,1 \text{ at } \% \text{Co} - \text{Ag}+0,37 \text{ at } \% \text{Au}$ (AuCo-Ag « normal ») est très bon pour ces mêmes températures, mais présente également l'avantage d'une bonne sensibilité à plus basse température. Néanmoins le champion des thermoéléments à très basse température est l' $\text{Au}+0,3 \% \text{ at } \text{Fe}$ (AuFe) grâce à sa thermo-puissance géante dans le domaine de l'hélium liquide. Initialement nous avons utilisé AuFe-Ag « normal » comme troisième thermomètre. Mais sa sensibilité restreinte au-dessus de 100°K nous a amenés à lui préférer ultérieurement le couple AuFe-chromel utilisable dans tout le domaine des températures rencontrées au cours de nos expériences, 1,5 à 300°K . Actuellement nous disposons d'un thermocouple $\text{Cu}-\text{Ko}$ et de deux couples $\text{AuFe}-\text{chromel}$. Tous les thermoéléments ont été étalonnés par des mesures aux températures fixes de l'hélium liquide ($4,2^{\circ}\text{K}$), de l'azote liquide ($77,3^{\circ}\text{K}$) et de la glace fondante ($273,2^{\circ}\text{K}$) à l'aide des tables de calibration standard et des résultats de Berman (II.3).

Comme dernier thermomètre nous avons sélectionné une résistance Allen-Bradley. Ce type de résistances au carbone présente des caractéristiques intéressantes à très basse température: dans notre cas la résistance de 56Ω à température ordinaire (environ 295°K) s'élève à 76Ω à 77°K pour atteindre 1010Ω à $4,2^{\circ}\text{K}$. Quelques valeurs ont été mesurées à plus basses températures (par exemple $39,6 \text{ k}\Omega$ à $1,5^{\circ}\text{K}$) par comparaison avec la pression de vapeur de l'hélium liquide, et en utilisant la formule d'interpolation de Clement et Quinnell (II.4) une calibration complète de l'Allen-Bradley a été effectuée.

Le thermomètre au carbone ainsi que deux thermocouples sont situés approximativement dans le même plan, légèrement au-dessus de la position de l'échantillon, mais le plus près possible de sa capsule de quartz; le dernier thermoélément se trouve au-dessous de l'échantillon. Cette disposition permet la meilleure connaissance possible de la température du spécimen. C'est devenu maintenant une banalité: tout contact mécanique du fil de suspension du spécimen avec d'autres éléments, donc également avec les fils d'amenée et de mesure des thermomètres est absolument à éviter. C'est pourquoi ces fils sont glissés dans des gaines de teflon, elles-mêmes serrées entre le tube intérieur du dewar et un manchon cylindrique également en acier inoxydable. Ce dernier, nécessaire pour éviter le flottement des fils conducteurs

dans le voisinage du fil de quartz, réduit l'espace utile le long du tube central à un diamètre de 7 mm, mais présente un évasement et des évidements dans le voisinage de l'échantillon et des sondes thermométriques. De plus ce tube dépassant le couvercle supérieur du cryostat permet le guidage du fil de quartz lors des changements de spécimens.

II.1.4. *Installation de l'appareillage* : On a vu l'importance du fil de quartz, lien entre le mécanisme de pesée et la position unique du spécimen dans le champ magnétique. Une pièce tout aussi essentielle est celle qui fait communiquer la balance et l'enceinte de mesure, ce tube qui descend dans le cryostat vers l'entrefer de l'aimant. La transition en question est assurée par un tube de verre fixé à la bouteille contenant le mécanisme de la balance par un raccord conique rodé, et pouvant coulisser dans le couvercle du cryostat, l'étanchéité étant assurée par 2 joints circulaires « O-ring » et une bague de serrage. Cette pièce mobile selon la verticale permet l'extraction du fil de quartz et de l'échantillon avec facilité, sans avoir à déplacer l'aimant, le cryostat ou la balance. Le positionnement de ces trois éléments peut donc être effectué d'une manière définitive et représente une phase délicate de l'installation de l'appareillage.

L'électro-aimant, ses 1500 kg. et le cadre rectangulaire de sa base reposent sur une dalle indépendante du laboratoire dans les caves de l'institut, ce qui isole l'installation des vibrations parasites du bâtiment.

La balance dans sa bouteille est attachée à un panneau vertical supporté par un système de barres triangulé et fixé au plafond du laboratoire. Un espace suffisant est réservé à l'installation du dewar et des organes de pompage, entre la balance et l'aimant.

Un échantillon-étalon est introduit dans la capsule soudée à l'extrémité du fil de quartz; ce dernier est suspendu au fléau de la balance, crochet en « V » dans boucle en « V », ce qui permet un positionnement stable et reproductible. Grâce à des glissières selon les 3 axes de coordonnées, le support de la balance est alors disposé de façon à ce que le spécimen soit environ dans la zone de force constante au cœur de l'entrefer de l'aimant. Dans ce but une recherche de la configuration $H_z dH_z/dy$ constant et maximum est effectuée avec le spécimen de susceptibilité connue.

La culasse double de l'aimant inclinée à 45° se voit fixer un support destiné au cryostat. Grâce à deux degrés de liberté dans le plan horizontal de la table-support, et grâce aux trois vis micrométriques de l'anneau soutenant le dewar, ce dernier est centré le mieux possible par rapport à l'entrefer de l'aimant et surtout par rapport au fil de quartz. On voit le côté délicat de l'opération: les 120 cm du fil de suspension doivent descendre dans l'axe du cryostat sans toucher la paroi du tube intérieur de mesures, dont le diamètre de 1 cm se trouve réduit à 7 mm par le tube de guidage des thermoéléments. Pour réaliser ce centrage on fait directement appel à la sensibilité extrême de la microbalance. Si la capsule de l'échantillon ou le fil de suspension est en contact avec la paroi du tube l'instrument de sortie de la balance indique des

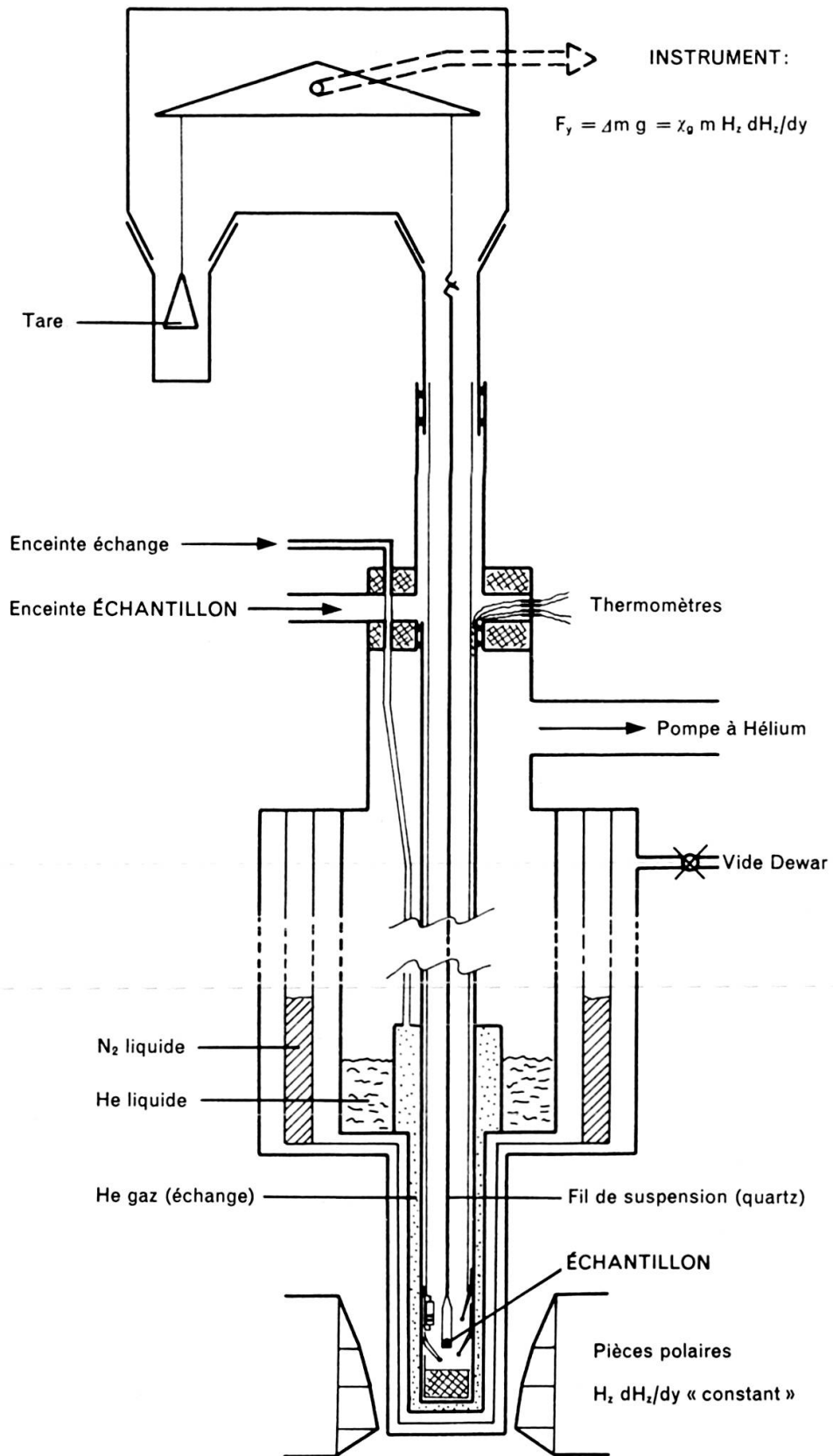


FIG. II.3

fluctuations — à l'image d'un bruit électrique de niveau élevé — reflétant des forces de frottement de plusieurs dizaines de μg . On peut ainsi centrer le dewar, sans déplacer l'aimant ni la balance, dans de bonnes conditions. Il est temps également de signaler la présence de forces parasites d'origine électrostatique. Toutes les parties en verre de l'appareillage dans le voisinage du fil de quartz, et essentiellement le tube de raccord entre la bouteille de la balance et le dewar, sont soigneusement nettoyées à l'aide d'un tissu enduit d'un produit antistatique. Le fil de quartz résisterait difficilement à un tel traitement... Pour éliminer les charges électrostatiques, la meilleure solution est de le promener gentiment dans la flamme d'un bec Bunsen, puis de lui souffler dessus, l'haleine humide favorisant également l'élimination des charges.

Pour terminer l'installation de l'appareillage, il faut encore s'occuper des organes de pompage destinés à contrôler la pression dans les différentes enceintes. Afin de limiter à nouveau les vibrations, les pompes situées hors de la dalle indépendante sont mises en relation avec le système balance — cryostat à l'aide de tuyaux du type soufflet — BOA.

La figure II.3 représente un schéma général de l'appareillage.

II.2. CALIBRATION DE L'APPAREILLAGE ET PRÉCISION DES MESURES

II.2.1. *Balance et thermomètres* : Nous avons déjà signalé la calibration de la microbalance. Les pesées s'effectuent en mesurant le courant de compensation qui maintient automatiquement le fléau du mécanisme de pesée en position d'équilibre. Le courant de compensation a été étalonné à l'aide de poids de calibration contrôlés par le « U.S. National Bureau of Standards ». La tolérance sur tous les poids de 1 à 500 mg. — de classe M — est de 0,0054 mg. Des contrôles de la calibration de la balance sont régulièrement effectués, et ont confirmé les excellentes performances de la balance CAHN : précision, sensibilité et fidélité. Pendant 4 ans d'opération continue aucun réglage des composantes mécaniques ou électroniques ne s'est révélé nécessaire. Si bien que c'est avec confiance que nous prenons lecture et note des microgrammes affichés sur le cadran de notre voltmètre digital.

Nous avons également parlé de l'étalonnage des thermomètres : 3 thermocouples et une résistance au carbone. La précision de la mesure de la température d'un échantillon n'est pas limitée par la sensibilité de nos thermomètres, mais par l'impossibilité de les mettre en contact avec le spécimen. Sans vouloir faire la description complète d'une série de mesures en fonction de la température, donnons quelques détails de la manipulation du dewar en indiquant surtout la précision estimée sur la température de l'échantillon.

Après avoir fait toutes les mesures nécessaires à température ambiante, nous refroidissons le cryostat en une première étape à l'aide d'azote liquide. La température

dans la queue du dewar diminue régulièrement, environ 25° K par heure, avec une pression du gaz d'échange de 15 mm. dans les enceintes intérieures. Au cours du refroidissement, les 2 thermocouples AuFe-chromel, qui ont pourtant présenté des caractéristiques absolument identiques lors de l'étalonnage commun, peuvent indiquer des écarts de température atteignant 1° K. En effet les 2 jonctions thermoélectriques encadrent le spécimen: l'une est située entre la paroi intérieure du dewar et la capsule de quartz, légèrement au-dessus de l'échantillon; l'autre se trouve au-dessous du spécimen dans l'axe de la queue du cryostat. Conformément au gradient de température que l'on peut prévoir pendant le refroidissement du système, le thermomètre inférieur est plus chaud (de 1° K) que le thermomètre supérieur. La température du spécimen peut être estimée comme la moyenne de ces deux indications. Quand le cryostat a atteint la température de l'azote liquide on peut procéder au transfert d'hélium liquide. Pour économiser quelques litres d'hélium il faut permettre à la queue du dewar de se refroidir assez vite le plus près possible de $4,2^{\circ}$ K. Une pression d'une atmosphère doit être maintenue dans l'enceinte d'échange, et alors les variations brusques de température rendent impossibles de bonnes mesures. Entre $4,5$ et $1,5^{\circ}$ K, selon la pression de vapeur du bain d'hélium, les mesures sont assez faciles à condition de ne pas avoir une pression supérieure à 1 mm. dans la chambre du spécimen. A très basse température se manifestent les effets d'un flux thermomoléculaire donnant naissance à des forces longitudinales et transversales du type Knudsen agissant sur le fil de quartz et l'échantillon (II.5); c'est pourquoi il faut réduire le nombre de molécules pour rendre ces forces parasites minimales, mais pas trop pour conserver au gaz son rôle de contact thermique. Avec la résistance au carbone on peut estimer la température à $0,2^{\circ}$ K près. Entre 5 et 15° K les mesures sont plus délicates; il est difficile de stabiliser la pression entre 760 et 10 mm. dans l'enceinte d'échange à cause d'un effet attribué à une « transpiration » de l'hélium gazeux (II.6), et des erreurs de 1 à 2° K ne sont pas rares sur la température de l'échantillon. Pour ces températures la turbulence dans le gaz d'échange semble la plus importante. Après avoir mesuré dans de bonnes conditions entre $4,5$ et $1,5^{\circ}$ K, et après avoir tiré le meilleur parti des conditions de mesures entre 5 et 15° K en jouant sur la pression du gaz d'échange, nous rétablissons les pressions standards de 15 mm. dans les enceintes d'échange et d'échantillon. Une série de mesures peut s'effectuer alors confortablement dans le voisinage de 18° K. Ensuite, après élimination des dernières gouttes d'hélium liquide, nous utilisons le lent réchauffement du système (20° K par heure) vers la température du laboratoire. Les mesures sont aisées et la température du spécimen est assurée à $\frac{1}{2}^{\circ}$ K en travaillant rapidement.

Deux contrôles de température ont été effectués. Pour le domaine $300-77^{\circ}$ K nous avons substitué en lieu et place du spécimen un thermocouple Cu-Ko étalonné, et comparé ses données de température avec celle du thermocouple Cu-Ko installé à demeure dans l'enceinte de mesures. Des différences de l'ordre de 1° K ont été notées pendant le refroidissement, de moins de $\frac{1}{2}^{\circ}$ K pendant le réchauffement vers

300° K. Dans la région de l'hélium liquide nous avons vérifié les données de température de la résistance Allen-Bradley et de l'élément AuFe en mesurant la susceptibilité du $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, sel double de fer et d'ammonium, paramagnétique réputé pour obéir à la loi de Curie. En corrigeant la saturation paramagnétique des ions Fe^{3+} par une fonction de Brillouin, à 4,5 et 1,5° K la température mesurée est exacte à $\pm 0,2^\circ \text{K}$; entre 5 et 15° K des erreurs de 1 à 2° K peuvent se produire; au-dessus de 18° K une précision de 0,5° K est assurée.

II.2.2. *Le champ magnétique* : Le courant d'alimentation de l'électroaimant est stabilisé en contrôlant le courant d'excitation de la génératrice qui passe dans une série de tubes électroniques 6L6. Plus précisément une tension de référence est fournie par une diode Zener, et comparée à la tension d'une résistance intégrée dans le circuit d'alimentation des enroulements de l'aimant; cette résistance est une bande de manganine dans un bain de Kérosène thermostaté par circulation de l'eau du circuit de refroidissement des bobines de l'aimant. Le courant d'alimentation de l'électro-aimant peut ainsi être contrôlé indirectement par une résistance variable du type « Hélicoptère » qui commande la tension de référence. Grâce aux 1000 divisions du potentiomètre, on peut reproduire à environ 0,02% le courant de l'aimant. La table (II.1) indique des valeurs du courant d'excitation par bobine (les deux enroulements de l'aimant sont alimentés en parallèle) pour certaines positions de l'hélicoptère, positions arbitrairement choisies, mais permettant des mesures reproductibles en fonction du champ.

TABLE II.1: Le champ magnétique (*)

Position « hélicoptère » (i)	I/bobine	$H_z dH_z/dy$ (ii)	H_z (iii)	dH_z/dy (iv)	H_z^{-1}
Unités arbitraires	Amp.	$10^6 \text{ Oe}^2/\text{cm}$	kOe	Oe/cm	10^{-4} Oe^{-1}
50	2,15	0,36	1,75	205	5,71
100	4,50	1,36	3,60	375	2,78
150	6,70	3,09	5,55	555	1,80
200	9,00	5,54	7,45	745	1,342
300	13,85	12,82	11,30	1135	0,885
400	19,00	19,52	14,15	1380	0,707
500	24,60	23,92	15,90	1505	0,629
650	33,90	26,90	17,20	1565	0,581
738	40,00 (v)				
	$\pm 0,05 \text{ A}$	$\pm 0,5 \%$	$\pm 75 \text{ Oe}$	$\pm 1\%$	

* Toutes les valeurs de champs sont données pour la position idéale de l'échantillon dans la zone de force « constante » et maximale.

- (i) Voir texte: ce potentiomètre permet de reproduire le courant d'excitation de l'électro-aimant et ainsi le champ à mieux que 0,05%.
- (ii) moyenne d'étalonnage avec des substances de susceptibilités bien connues comme: Au, Ag, Ta, Nb et Pd (voir Table II.2).
- (iii) mesuré avec magnétomètre à bobine tournante RAWSON.
- (iv) valeurs calculées avec (ii) et (iii) en bon accord avec mesures d'aimantations du Ni.
- (v) courant maximum admissible par bobine de l'aimant; les pièces polaires sont très saturées, et les mesures mauvaises: nous ne montons pas H_z plus haut que env. 17 kOe.

La mesure du champ magnétique dans l'entrefer des pièces polaires à configuration HdH/dy constant n'est pas aisée. A l'aide d'un magnétomètre à bobine tournante RAWSON, nous avons établi une série de graphiques $H_z(y)$. Par exemple nous avons reproduit la courbe VARIAN donnée dans la figure II.1b avec une précision de 200 oersteds. La tête de mesure du magnétomètre a un diamètre de 5 mm. Il est donc assez délicat d'être sûr de sa position selon l'axe y ; de plus un centrage exact de la sonde entre les pièces polaires est un peu aléatoire. La précision absolue de telles mesures $H_z(y)$ ne peut dépasser 1% et le calcul semigraphique de $H_z dH_z/dy$ ne peut se faire à mieux que 2 à 3%. Un étalonnage de $H_z dH_z/dy$ à l'aide de substances de susceptibilités bien connues s'avère nécessaire. Au préalable, il faut déterminer la position idéale de l'échantillon. Cette opération s'effectue avant l'installation définitive du cryostat. Un spécimen d'assez forte susceptibilité, en l'occurrence une sphère de Gd de diamètre 1 mm., est placé dans la capsule au bout du fil de quartz, l'ensemble étant protégé des courants d'air par un tube de verre fixé à la bouteille de la balance. Le centrage optique par rapport à la direction x (voir figure II.1a), donc dans le plan de symétrie de l'entrefer, est relativement aisé, car les arêtes horizontales des pièces polaires offrent de bons repères. Un déplacement de 2 à 3 mm. par rapport à la position idéale selon x n'a d'ailleurs pas d'effet détectable sur F_y , ce qui signifie que le terme $H_x dH_x/dy$ est négligeable pour $x \cong 0$, si l'on considère la force sous la forme générale donnée par Bates (I.2)

$$F_y = m\chi_g \left(H_x \frac{dH_x}{dy} + H_y \frac{dH_y}{dy} + H_z \frac{dH_z}{dy} \right)$$

Pour des raisons de symétrie également, H_y est nul le long de l'axe y , donc pour $z = 0$. Mais le centrage optique de l'échantillon selon z n'est suffisant qu'en présence d'un champ magnétique assez fort. Des forces latérales impriment au spécimen de Gd des déplacements transversaux perceptibles à l'œil, l'échantillon de forte susceptibilité étant attiré par la pièce de pôle la plus proche. Il est ainsi possible de déplacer la balance de façon à limiter ces attractions latérales, et de centrer au mieux le spécimen dans l'entrefer. La détermination de la position selon y est la plus longue et fastidieuse, mais peut s'opérer de manière extrêmement rigoureuse et précise. On substitue à la sphère de Gd une sphère de Nb de diamètre 2 mm. Le Nb a une susceptibilité d'environ $2,2 \cdot 10^{-6}$ uem/g, donc de valeur moyenne entre les susceptibilités diamagnétiques ou fortement paramagnétiques auxquelles nous aurons à faire face dans nos mesures futures. Cette susceptibilité moyenne nous permet également de négliger totalement les effets des forces latérales. Une règle pratique pour une suspension longue d'environ un mètre dans un tube de diamètre intérieur 5 à 10 mm. est que la force magnétique ne doit pas dépasser les 5% du poids du spécimen plus sa capsule. On procède alors à une série de mesures de la force d'attraction exercée par le gradient de champ sur la sphère de Nb, de masse $m \cong 50$ mg;

plus exactement c'est l'augmentation apparente de masse Δm que l'on détermine en fonction du champ magnétique et surtout de la position du spécimen selon la verticale y . Une dizaine de valeurs bien définies du courant d'alimentation de l'aimant — 10 positions fixes de l'hélicot de commande — permet de couvrir de manière reproductible la plage complète d'intensités du champ magnétique. La balance et son support sont mobiles sur deux rails verticaux, et se déplacent avec précision à l'aide d'une tige filetée de pas de vis 1 mm, ce qui autorise un positionnement précis de l'échantillon selon y . La figure II.4 donne un exemple de ces mesures. Pour la valeur arbitraire de 500 sur le cadran du potentiomètre, l'augmentation apparente

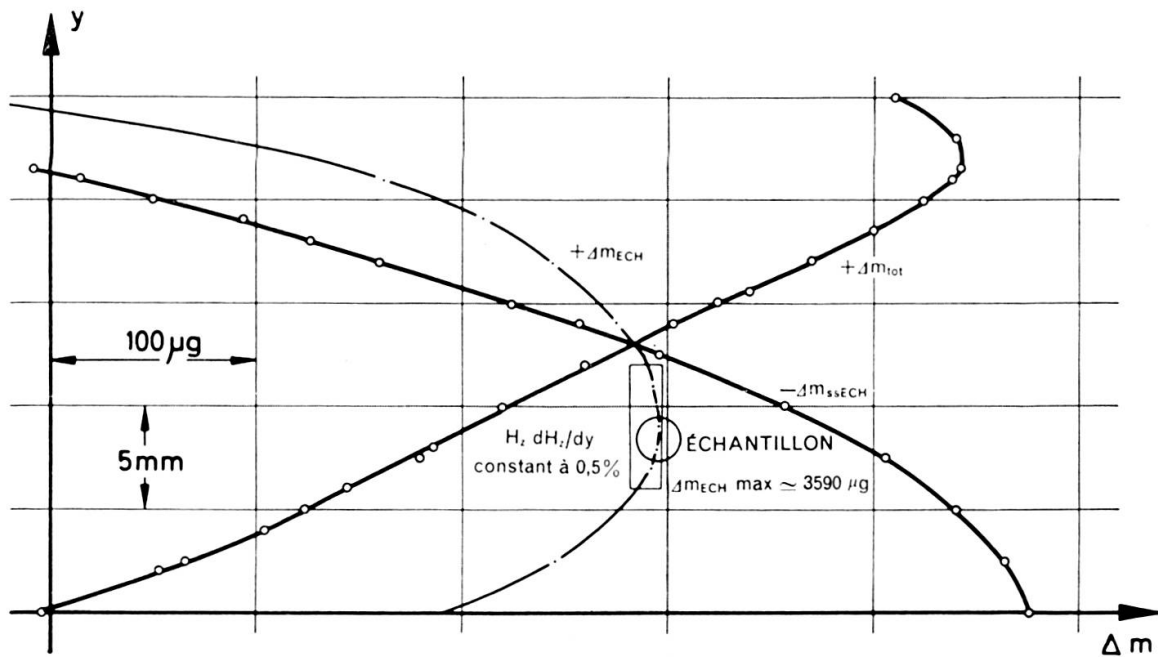


FIG. II.4 — $\Delta m(y)$ pour une sphère de Nb ($\varnothing 2$ mm) — Position Hélicot: 500

(*) L'origine de y est arbitraire: on peut néanmoins estimer la position idéale $y(\Delta m_{ECH} \max)$ à (51 ± 1) mm du point d'étranglement des pièces polaires, où l'entrefer est minimum.

de masse Δm_{tot} de l'ensemble (échantillon + capsule et fil de quartz) est représentée en fonction de y , position du spécimen selon la verticale, dans une région de 25 mm environ. Les mesures effectuées sans échantillon $\Delta m_{ss ECH}$ sont également illustrées, à la même échelle. Le quartz est diamagnétique (à 300° K: $\chi_g \cong -0,41 \cdot 10^{-6}$ uem/g) et c'est une force négative de répulsion qui apparaît dans les mesures de correction. La somme $\Delta m_{tot} + \Delta m_{ss ECH}$ donne la vraie force $\Delta m_{ECH} \cdot g$ subie par la sphère de Nb. La valeur de y pour laquelle Δm_{ECH} est maximale représente la position idéale de l'échantillon, pour laquelle $H_z dH_z/dy$ est maximum. La représentation graphique montre que sur une distance $y = 6$ mm autour de la position idéale $y(\Delta m_{ECH} \max.)$, Δm_{ECH} reste constante à mieux que $1/2\%$. On peut signaler que pour les champs magnétiques les plus élevés (correspondant à des valeurs du courant dans les bobines

légèrement inférieures à 40 ampères, courant maximum admissible) la position de force optimale est déplacée vers le haut d'environ 3 à 4 mm en raison de la saturation magnétique des pièces polaires; par contre la zone « constante » est alors plus étendue.

Ainsi un échantillon sphérique de diamètre inférieur à 3 mm se voit assuré d'une position idéale très confortable dans une région où $H_z dH_z/dy$ demeure constant à mieux que 0,5%.

Il faut ensuite procéder aux étalonnages du champ magnétique « moyen » sur le spécimen, et de la configuration $H_z dH_z/dy$. La sonde de mesure du magnétomètre Rawson est placée le plus exactement possible dans le site idéal de l'échantillon. L'intensité du champ magnétique est mesurée pour tous les courants-types de l'aimant (voir table II.1). L'erreur sur ces valeurs de H_z oscille entre 50 et 100 oersteds.

Le cryostat est installé et centré, opération décrite dans la partie II.1.4., et des mesures de contrôle servent à vérifier que la présence des parties en acier inoxydable de la queue du dewar n'a aucune influence détectable sur le champ magnétique. Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont montré qu'en fait un champ de 9 kOe subit une augmentation de moins de 500 mOe à l'intérieur d'un dewar identique (II.7). Les mesures de F_y sur le Nb s'effectuant avec une précision et une reproductibilité de 0,1%, de tels effets sont imperceptibles. Pour étalonner les valeurs de $H_z dH_z/dy$ les mesures avec le Nb ne sont pas suffisantes. Bien que la pureté du Nb utilisé soit garantie par des mesures de sa température de transition supraconductrice (II.8), la susceptibilité de cette substance ne semble pas assez bien connue et sûre. C'est pourquoi nous avons choisi un éventail de substances-étalons souvent mesurées par différents chercheurs, et dont les résultats abondent dans la littérature; tel est le cas des Au, Ag, Ta et Pd. Nous avons préparé des échantillons de la plus grande pureté à disposition, et de dimensions différentes: des sphères dans les cas de susceptibilité élevée, des cylindres et des sphères pour les susceptibilités diamagnétiques. L'étalonnage de

$$H_z dH_z/dy = g \Delta m / \chi_g m$$

a finalement été accompli en réalisant un compromis entre ces différentes mesures, de manière à ce que notre appareillage nous permette de déterminer les susceptibilités de nos « étalons de calibration » avec la meilleure précision possible: un accord meilleur que 1% a été trouvé avec les données de la littérature pour toutes ces substances. Une sélection des valeurs de χ_g obtenues au cours de nos mesures est présentée dans la table II.2, avec des résultats classiques tirés de la littérature, pour comparaison.

Tous les résultats d'étalonnage de $H_z dH_z/dy$, de mesures de H_z , ainsi que d'autres données utiles concernant le champ magnétique sont illustrés sur le graphique II.5, et figurent dans la table II.1.

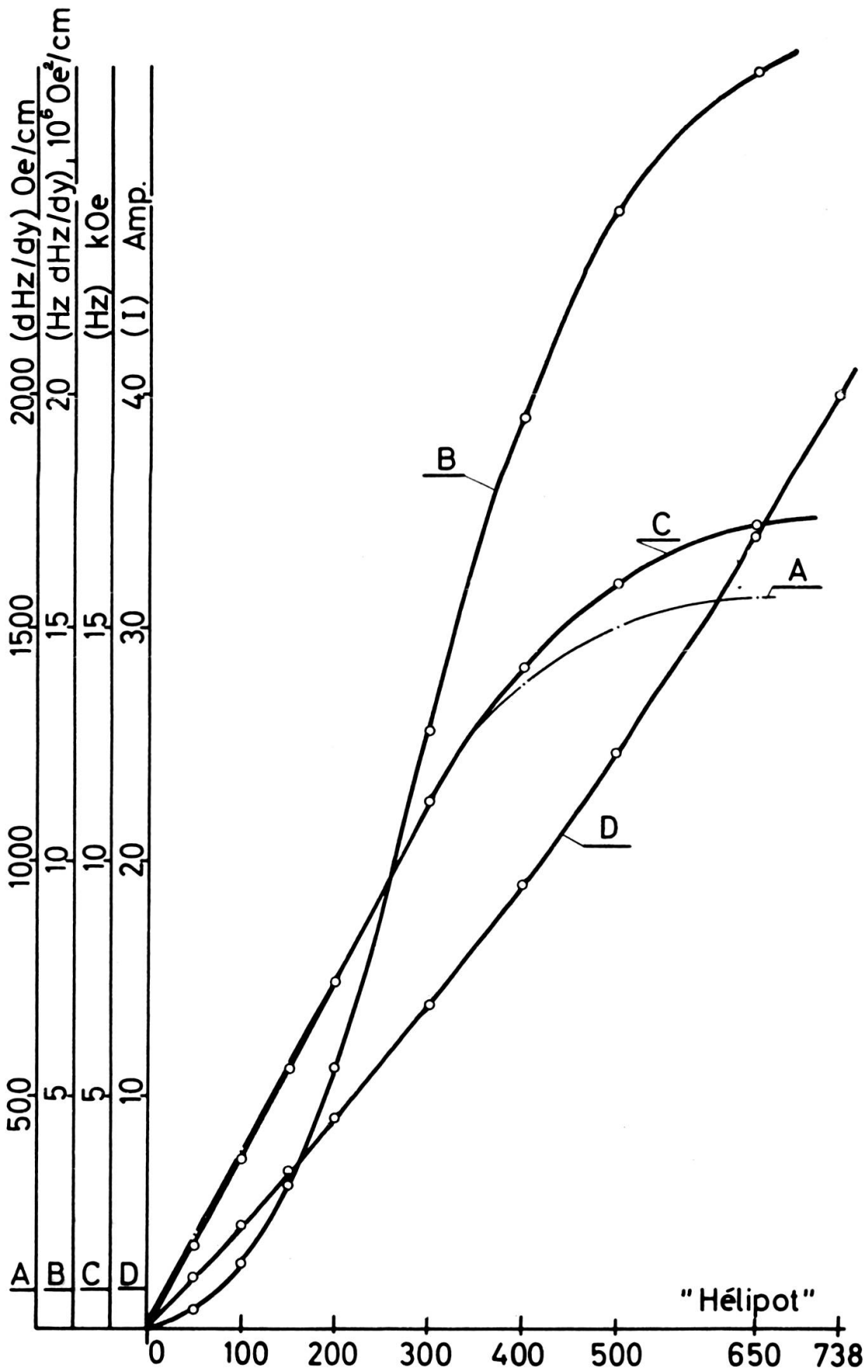


FIG. II.5

TABLE II.2: Diverses susceptibilités magnétiques (*)

Substances	Pureté de nos spécimens	Nos résultats de mesures (**)	Mesures d'autres auteurs (1)	
Au	Engelhard 5N	$-(0,142 \pm 0,001)$	$-(0,1431 \pm 0,0005)$	(2)
Ag	Engelhard 5N	$-(0,179 \pm 0,001)$	$-(0,1801 \pm 0,0005)$	(2)
Nb	Ciba 2N8	$+(2,24 \pm 0,01)$	$+(2,22 \pm ?)$	(3)
Ta	Ciba 3N5	$+(0,847 \pm 0,003)$	$+(0,8490 \pm 0,0006)$	(4)
Pd	Engelhard 5N	$+(5,27 \pm 0,02)$	$+(5,231 \pm 0,004)$	(4)
			$+(5,26 \pm ?)$	(5)
Rh	Engelhard 5N	$+(1,002 \pm 0,005)$	$+(1,040 \pm 0,015)$	(6)
Ni (***)	U. M. C. 5N	$(55,0 \pm 0,5)$	$(54,97 \pm 0,02)$	(7)
			$(55,08 \pm 0,01)$	(8)
FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .12H ₂ O	Fluka (chim. pur)	$+(30,3 \pm 0,5)$	$+(30,7 \pm ?)$	(9)
H ₂ O	tridistillée	$-(0,73 \pm 0,01)$	$-(0,720 \pm ?)$	(10)

* Toutes les susceptibilités sont données en $(10^{-6} \text{ u.é.m./g})$ et pour une température de $20^\circ \text{C} = 293,2^\circ \text{K}$.

** Toutes les corrections pour impuretés parasites (ferromagnétiques et paramagnétiques) et de température (20°C) sont effectuées.

*** Aimantation spécifique (en uém/g) dans le cas du nickel.

(1) Voir aussi, en plus des références suivantes, E. VOGT et M. HOEHL, Landolt. Börnstein Vol. II. 9, p. 1.5 et 1.6, Springer-Verlag (1962)

(2) C. M. HURD, *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1371 (1955)

(3) D. W. JONES, *J. Less-Common Metals* 6, 103 (1954)

(4) F. E. HOARE et J. C. WALLING, *Proc. Phys. Soc.* B54, 337 (1951)

(5) A. J. MANUEL et J. M. P. SQUINTON, *Proc. Roy. Soc.* A273, 412 (1963)

(6) W. D. WEISS et R. KOHLHAAS, *Z. angew. Phys.* 23, 175 (1957)

(7) W. E. CASE et R. D. HARRINGTON, *N. B. S. Journal of Research*, 70C, 255 (1966)

(8) S. ARAJS et G. R. DUNMYRE, *phys. stat. sol.* 21, 191 (1957)

(9) H. van DIJK, « Temperature », Vol. 2, p. 199, Rheinhold (New York 1955)

(10) SELWOOD, « Magnetochemistry », p. 25, Interscience (New York 1964)

II.2.3. *Autres sources d'erreurs et corrections diverses*: Dans cette partie nous allons passer en revue les nombreuses sources d'erreurs qui peuvent fausser des mesures de susceptibilité par la méthode de force, et l'interprétation des résultats de ces mesures. Des répétitions de points déjà soulevés auparavant sont inévitables. Jusqu'à présent nous avons essayé d'estimer la précision d'éléments plus ou moins indépendants dans l'appareillage.

Nous avons vu d'une part que le champ magnétique peut être stabilisé et reproduit à mieux que 0,1 %, mais que sa mesure à mieux que 0,5 % est difficile à cause de l'inhomogénéité, désirée par ailleurs. L'introduction d'un spécimen de forte susceptibilité, ferromagnétique par exemple, perturbe le champ local et il faut parler des champs de désaimantation.

Nous avons vu d'autre part que dans de bonnes conditions la microbalance permet de mesurer des variations de masse dues à la force de Faraday à 0,01 % près, mais que la configuration $H_z dH_z/dy$ qui provoque cette force n'est connue qu'à 0,5 % près. D'autres facteurs peuvent altérer cette précision:

- si le spécimen est de grande susceptibilité, il peut se déplacer hors de sa position idéale, à cause de forces latérales;
- à basse température des gradients thermiques le long de la suspension de l'échantillon provoquent des forces parasites par le jeu d'un flux thermomoléculaire dans le gaz d'échange;

- le gaz d'échange lui-même, et l'air ambiant pendant les mesures sous pression atmosphérique, ont une certaine susceptibilité qui contribue aux résultats, à la manière d'une poussée d'Archimède;
- la suspension en quartz du spécimen contribue également à la force totale mesurée et il faut corriger les résultats à l'aide de mesures sans échantillon, en fonction du champ et de la température.

Nous avons suffisamment décrit la difficulté de déterminer la température exacte de l'échantillon et le rôle du gaz d'échange comme contact thermique. Rappelons simplement qu'entre 1,5 et 4,5° K la température du spécimen est assurée à $\pm 1/4^\circ$ K, entre 5 et 15 à $\pm 1 1/2^\circ$ K, et entre 18 et 300 à $\pm 1/2^\circ$ K.

Il est temps aussi de soulever la question d'erreurs moins systématiques, mais souvent très importantes: la pureté des échantillons est critique. Des impuretés ferromagnétiques en solution ou en agglomérats peuvent fausser considérablement des mesures en fonction de la température, ou du champ magnétique respectivement.

II.2.3.a *Le champ de désaimantation*: La mesure de la force de Faraday permet de déterminer la susceptibilité magnétique χ_g par gramme de substance, et dans certaines conditions également son aimantation spécifique σ_g en fonction du champ appliqué:

$$F_y = m \chi_g H_z dH_z/dy = m \sigma_g dH_z/dy$$

Dans le cas d'un spécimen de forte susceptibilité, ou d'un échantillon ferromagnétique pour lequel l'aimantation n'est plus fonction linéaire du champ, il faut tenir compte du champ de désaimantation local H_D , et corriger le champ appliqué H_z pour exprimer les résultats en fonction du champ interne de l'échantillon H_i . Nous avons vu dans la partie I.2 que:

$$H_i = H_z - H_D = H_z - 4\pi D\rho\sigma_g,$$

où D est le facteur de désaimantation du spécimen, 1/3 pour une sphère, et ρ la densité de la substance.

Dans le cas d'une courbe d'aimantation isotherme, une méthode classique de tenir compte du champ de désaimantation est d'effectuer une correction graphique. Voir la figure II.6. Le champ H_D peut atteindre des valeurs assez élevées. Par exemple dans le cas du Ni la valeur de H_D atteint à 293° K la valeur de 1968 oersteds, quand son aimantation est saturée.

Dans le cas d'une substance fortement paramagnétique, les mesures peuvent se corriger plus directement. La vraie susceptibilité χ_g est liée à la susceptibilité apparente observée χ_g^a par la relation approximative:

$$1/\chi_g = 1/\chi_g^a - 4\pi D\rho$$

Par exemple pour un échantillon de Nd, que nous avons mesuré en bon accord avec Lock (II.9), à $4,5^\circ \text{K}$, $\chi_g \cong 0,25 \cdot 10^{-3} \text{uem/g}$, et le terme de désaimantation implique une correction d'environ 1%.

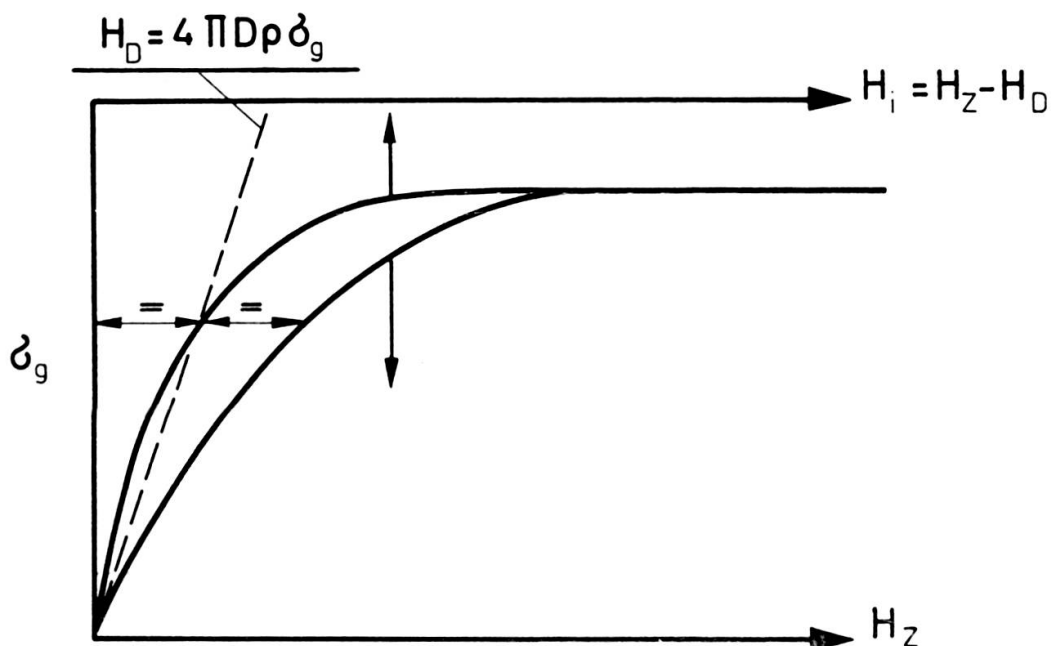


FIG. II.6

II.2.3.b *Influence de la position du spécimen*: Revenons à la figure II.1a et à la partie II.2.2. Nous avons mentionné que les erreurs dues à la position du spécimen selon l'axe x sont négligeables pour $\Delta x = \pm 3 \text{ mm}$, position facilement assurée. Nous avons vu également que la position du spécimen selon la verticale est fixée par la longueur du fil de suspension à 1 mm près à la suite de l'étalonnage de $H_z dH_z/dy$ maximum. Autour de cette position idéale $H_z dH_z/dy$ est constant à mieux que 0,5% sur 6 mm selon y . Les erreurs sur la position du centre d'échantillons sphériques de diamètres variables entre 1 et 3 mm sont donc négligeables. La suspension étant en quartz nous n'avons pas à redouter de contraction thermique ou d'allongement (à basse température le quartz a un coefficient de dilatation thermique positif, bien que très faible), qui déplacerait le spécimen selon y au cours de mesures en fonction de la température.

La seule coordonnée critique pendant la mesure d'un échantillon de forte susceptibilité n'obéissant plus à la règle des 5% (rapport force magnétique/poids du spécimen et de sa capsule) est donc z , l'axe des pièces polaires. L'erreur sur la force $\Delta F_y/F_y$ causée par un déplacement de Δz cm par rapport à la position idéale $z = 0$, peut être estimée selon (II.10), comme étant de l'ordre de $0,1 \Delta z^2$. Un spécimen déplacé de $\Delta z = 0,25 \text{ cm}$ voit ainsi sa susceptibilité diminuée d'environ 0,5% par ΔF_y causée par des forces magnétiques latérales. Ces 2,5 mm représentent le déplacement maximum permis à l'échantillon avant que la capsule de diamètre 4 mm ne

vienne toucher la paroi du tube de mesure, dont le diamètre est réduit à moins de 9 mm dans le voisinage du spécimen par le système de mesure des températures.

II.2.3c. *Effets du gaz d'échange* : Nous avons déjà mentionné quelques difficultés expérimentales soulevées par la présence d'un gaz d'échange dans l'enceinte de mesures, en ce qui concerne la mesure des températures notamment. Quelques aspects de ce problème ont été discutés dans (II.11), et une explication qualitative des effets du gaz d'échange sur la mesure de la force de Faraday y est donnée. Un flux thermomoléculaire existe dans un gaz de faible densité soumis à un gradient de température. Ce gradient sur la paroi intérieure du cryostat amène le gaz d'échange à s'élever le long du tube, et par conséquent à descendre le long du fil de suspension. Selon la pression du gaz d'échange ce mouvement peut se produire en régime laminaire ou turbulent. On a vu que l'on peut réduire le régime tourbillonnaire provoquant des oscillations de la suspension en diminuant la pression du gaz. En régime de flux laminaire, une poussée visqueuse s'exerce sur la suspension et cause une dérive du zéro de la balance en fonction de la température. Cet effet ne fausse pas les mesures car nous contrôlons la position de repos de la balance avant chaque mesure en fonction du champ.

La correction due à la susceptibilité χ^o du milieu gazeux dans lequel baigne le spécimen peut être importante dans le cas de substances de faibles susceptibilités.

$$\chi_v - \chi_v^o = F_y/V H_z dH_z/dy$$

implique une correction χ_v^o/ρ à la susceptibilité apparente mesurée pour calculer la vraie susceptibilité χ_g d'un échantillon de densité ρ . En général nous opérons dans un gaz sec d'hélium sous une pression inférieure à 20 mm, et cette correction est négligeable. Mais par exemple si l'on veut mesurer dans l'air ambiant sous pression atmosphérique ($\chi_v^{air} \cong + 31 \cdot 10^{-9} \text{ uem/cm}^3$) un échantillon d'Au ($\chi_g = - 143 \cdot 10^{-9} \text{ uem/g}$ et $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$), la contribution de l'air sera de 1,1 %, donc de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ uem/g}$.

II.2.3d. *Comportement magnétique de la suspension* : La suspension de l'échantillon est assurée par un fil de quartz à l'extrémité duquel est soudée l'anse d'une capsule cylindrique à fond pointu, en quartz également. Comparé à d'autres matériaux tels que le pyrex ou le teflon (II.12), et à des métaux ou alliages (à base température l'invar par exemple devient ferromagnétique), le quartz semble idéal du point de vue mécanique et magnétique. Le quartz est diamagnétique: ainsi la partie inférieure de la suspension, soumise à l'influence du champ magnétique inhomogène, subit une répulsion verticale. Cette force exercée sur l'équipage doit se corriger à l'aide de mesures sans échantillon pour tous champs et toutes températures; le quartz en effet peut contenir quelques impuretés ferromagnétiques, ou paramagnétiques qui altèrent sa susceptibilité aux basses températures. Après sa réalisation la suspension, spéciale-

ment la capsule, ont été nettoyées à l'acide fluorhydrique pour éliminer le mieux possible les impuretés à la surface du quartz. Des mesures sans échantillon sont effectuées périodiquement en fonction de la température, et avant et après chaque spécimen à température ambiante, pour contrôler la propreté de la capsule: la sensibilité des mesures permet de détecter la moindre poussière magnétique introduite accidentellement.

II.2.3e. *Effets d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons*: D'autres sources d'erreurs importantes sur les résultats de mesures de susceptibilités proviennent de la pureté même des échantillons. Si des impuretés d'origine métallurgique sont diluées aléatoirement à l'intérieur du spécimen, une contribution paramagnétique, indépendante du champ sauf aux très basses températures, se superpose à la vraie susceptibilité de la substance « pure ». Le cas du moment magnétique géant du Fe en solution dans le Pd est très célèbre, et nous en reparlerons. La température du spécimen doit être soigneusement mesurée, et l'on peut corriger les effets d'impuretés manifestant de tels moments localisés par une contribution suivant une loi de Curie, en tenant compte à très basse température de la saturation paramagnétique par une fonction de Langevin-Brillouin.

Si les impuretés se présentent sous la forme d'« ilots » ou de morceaux globalement ferromagnétiques à l'intérieur ou à la surface du spécimen, la susceptibilité de ce dernier est fortement altérée par une contribution dépendant du champ. Une méthode de correction pour ces parasites ferromagnétiques a été développée par Honda (II.13). Avec l'hypothèse que la susceptibilité ferromagnétique

$$\chi_g^{Fe} = \sigma_g^{Fe} / H = \sigma_g^{Fe, \infty} / H \quad \text{pour } H > H_s$$

où H_s est l'intensité du champ magnétique correspondant à la saturation des impuretés (pratiquement on utilise les mesures pour $H > 5$ kOe), et à condition que l'aimantation à saturation $\sigma_g^{Fe, \infty}$ soit constante, la susceptibilité apparente χ_g^a d'une substance contenant une faible quantité c^{Fe} d'impuretés ferromagnétiques est liée à la vraie susceptibilité χ_g par la relation:

$$\chi_g^a = \chi_g + c^{Fe} \sigma_g^{Fe} H^{-1}$$

La pente de χ_g , reportée graphiquement en fonction de H^{-1} , donne une mesure pour c^{Fe} .

La figure II.7 illustre les effets de telles impuretés, supposées être du Fe, sur la mesure de la susceptibilité de deux différentes poudres de Rh. Les mesures en fonction du champ permettent une analyse de la quantité de Fe polluant le Rh. Pour Rh_2 (contenant environ $15 \cdot 10^{-4} \%$ at de Fe) la valeur de $\chi_g = (1,02 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ est en bon accord avec $\chi_g = (1,022 \pm 0,005) \cdot 10^{-6}$ mesurée pour un échantillon sphérique de Rh 5N fondu à four à arc. Dans ce cas les éventuelles impuretés de Fe ont été dissoutes à haute température dans le Rh, et aucune dépendance du champ

n'a été relevée. Pour Rh₁ la dépendance en H^{-1} a permis d'estimer une concentration de 0,04% at Fe, mais la pente est si prononcée que l'extrapolation vers $H = \infty$ ne peut s'effectuer à mieux que $\chi_g = (1,3 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ uem/g}$.

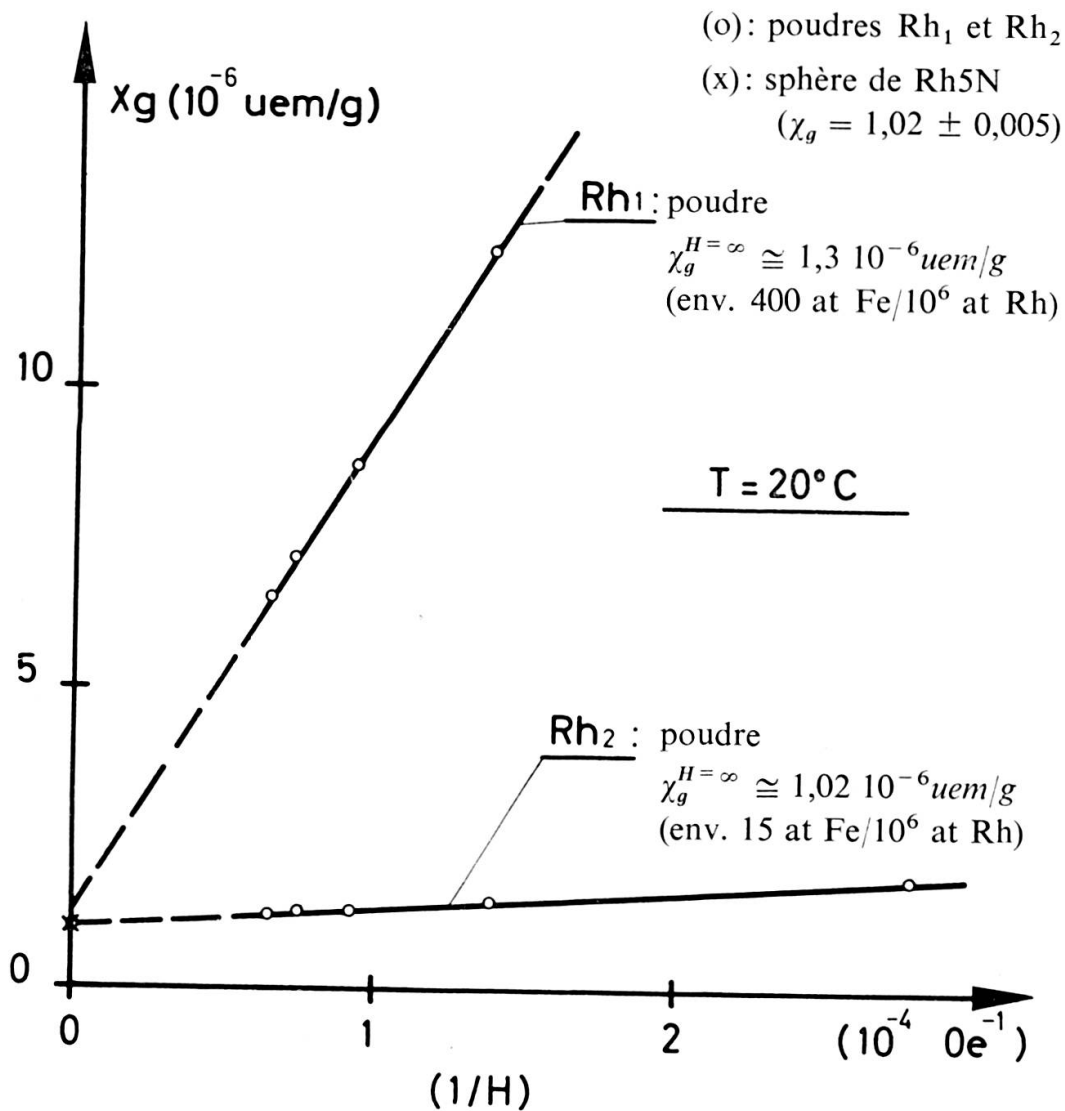


FIG. II.7

III. NOTIONS THÉORIQUES

Comment présenter les résultats des mesures

Notre travail étant principalement de nature expérimentale, nous ne ferons appel à des concepts théoriques que dans certains cas, lors de la présentation des résultats de mesure. Mais avant de vouloir interpréter les résultats à l'aide de modèles théoriques, et avant de citer les idées théoriques qui ont inspiré quelques mesures, il nous faut décrire comment exploiter et présenter ces résultats de mesures.

D'ailleurs, vouloir mentionner actuellement une théorie « unique » rendant compte des propriétés magnétiques des métaux et alliages semble une utopie. La plupart du temps, tout résultat expérimental exige un traitement théorique « ad hoc » et toute « théorie » nouvelle entraîne de nouvelles expériences... ce qui semble être spécialement vrai dans le cas des impuretés magnétiques diluées.

III.1. SUSCEPTIBILITÉ DES MÉTAUX

Dans les métaux, la susceptibilité magnétique statique χ est la somme de différentes contributions provenant des différents degrés de liberté des électrons: orbite et spin. Nous parlerons plus loin du rôle essentiel joué par des moments localisés ou impuretés diluées obéissant plus ou moins à la loi de Curie-Weiss, et de leur participation à la susceptibilité totale d'un spécimen.

La susceptibilité totale peut s'écrire sous la forme:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{VV} + \chi_L + \chi_P$$

χ_{dia} : Ce terme représente la contribution diamagnétique du cœur électronique des atomes. Ce type de diamagnétisme est dû à la tendance qu'ont les charges électriques de protéger l'intérieur d'un corps de l'influence d'un champ magnétique appliqué. Ainsi les électrons des couches complètes d'un atome résistent à un champ extérieur, et diminuent la susceptibilité globale d'un échantillon contenant N_A atomes par mole de la quantité

$$\chi_{dia} = - \frac{N_A e^2}{6 mc^2} \sum_n \bar{r}^2$$

où e et m représentent la charge et la masse des n électrons par atome qui parcourent des orbites de rayon carré moyen \bar{r}^2 . Cette formule est le résultat classique de Langevin; le traitement quantique de VAN VLECK (III.1) a fourni exactement la même expression. Il est évident que ce diamagnétisme orbital devient important pour les éléments de masse atomique élevée. Des tables donnant χ_{dia} calculée pour tous les ions se trouvent par exemple dans les ouvrages de Van Vleck ou Selwood.

χ_{VV} : Une telle contribution paramagnétique due à Van Vleck dans le cas des atomes libres, a son origine dans le mélange d'états orbitaux à l'état fondamental. Le paramagnétisme de Van Vleck a été appliqué aux métaux: en première approximation χ_{VV} est indépendante de la température et peut être déterminée empiriquement à l'aide de mesures du déplacement RMN de Knight (III.2). On peut également calculer χ_{VV} dans le cas où la structure de bande du métal est bien connue: $\chi_{VV} \cong \mu_B^2/\Delta$, où Δ représente la largeur moyenne de la bande considérée.

χ_L : Ce terme représente la contribution à la susceptibilité des électrons de conduction, et Landau l'a calculé dans le cas d'un gaz d'électrons libres obéissant à la statistique de Fermi-Dirac. Peierls a examiné l'application aux cas des métaux. En première approximation χ_L est indépendante de la température, du champ magnétique et on peut l'exprimer par:

$$\chi_L = -\frac{2}{3} \mu_B^2 N(E_F) \frac{m}{m^*},$$

$\mu_B = e\hbar/2mc$ est le magnéton de Bohr, $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi pour $T = 0$, et $m^* = \hbar^2/(d^2E/dk^2)$ la masse apparente de l'électron de nombre d'onde k et dans un état d'énergie E dans sa bande de conduction. Cette contribution diamagnétique, généralement assez faible, permet d'expliquer par exemple le diamagnétisme du Bi. On a calculé également une expression pour χ_L en fonction de la température et du champ magnétique qui rend assez bien compte de l'effet De Haas-van Alphen observé dans des spécimens monocristallins.

χ_P : Cette contribution paramagnétique des spins électroniques est très importante pour décrire les propriétés magnétiques des métaux et alliages. La statistique de Fermi appliquée au gaz d'électrons conduit à l'expression quantique bien connue pour la susceptibilité paramagnétique de spin:

$$\chi_P = 2 \mu_B^2 N(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{N''}{N} - \left(\frac{N'}{N} \right)^2 \right] + \dots \right\},$$

où N' et N'' sont les première et seconde dérivées de la densité d'états $N(E)$ au niveau de l'énergie de Fermi E_F . On reconnaît pour la température nulle l'expression classique due à Pauli pour χ_P à $T = 0$: $\chi_P = 2\mu_B^2 N(E_F)$. De plus, dans le cas des électrons libres $N(E)$ est proportionnel à \sqrt{E} , d'où $N(E_F) = 3ZN_A/4E_F$, avec Z le nombre d'électrons de valence par atome. Ainsi en introduisant la température de dégénérescence de Fermi $T_F = E_F/k$ pour $T = 0$: $\chi_P = 3ZN_A\mu_B^2/2kT_F$. On peut alors saisir l'importance de mesures de la susceptibilité de métaux et alliages à basse température, à plus forte raison si l'on en compare les résultats aux résultats de mesures de chaleur spécifique électronique C_E dont le coefficient s'exprime selon Stoner (III.3)

$$\gamma_0 = \frac{C_E}{T} = \frac{2\pi^2}{3} kN(E_F) \{ 1 + \text{const. } T^2 + \dots \},$$

pour des électrons sans interaction. Ainsi en comparant des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité électronique (les corrections pour les termes diamagnétiques et paramagnétiques étrangers à χ_P et mentionnés plus haut ne sont pourtant pas une mince affaire!) KRIESSMAN (III.4) par exemple a pu déterminer la forme de bandes électroniques de certains métaux de transition.

En ce qui concerne certains éléments de transition (Pd par exemple) et leurs alliages, les partisans d'un tel modèle de « bande rigide » ont rencontré de sérieuses difficultés. Il faut réaliser que le modèle de bande néglige toute interaction entre les électrons. Ces interactions d'échange ont été envisagées pour la première fois par Stoner, à nouveau, qui a raisonné dans une approximation du type champ moléculaire par l'introduction d'une température « caractéristique » θ' . La susceptibilité χ_P se trouve modifiée :

$$\frac{1}{\chi'_P} = \frac{1}{\chi_P} - \frac{k\theta'}{N_A \mu_B^2} = \frac{1}{\chi_P} - \alpha$$

α indépendant de la température et rendant compte de l'interaction d'échange déplace les courbes $(1/\chi_P, T)$ parallèlement.

On voit ainsi l'intérêt des mesures de susceptibilité en relation avec la température, et l'avantage de représenter les résultats de mesures par la susceptibilité réciproque en fonction de la température.

Mentionnons que les théories microscopiques plus modernes que le modèle de Stoner conduisent à un résultat semblable à $T = 0$ (III.5) :

$$\chi'_P(0) = \frac{\chi_P(0)}{1 - N(E_F) V_C}$$

C'est l'expression de la susceptibilité de spin dans l'approximation de Hartree-Fock dans la limite des grandes longueurs d'onde. Le nouveau paramètre V_C est un potentiel de Coulomb défini pour rendre compte de la réduction d'énergie d'interaction due à la répulsion entre les électrons, ou les trous dans le cas du Pd. On retrouve le facteur de renforcement de Stoner :

$$\frac{\chi'_P}{\chi_P} = \frac{1}{1 - N(E_F) V_C} = \frac{1}{1 - \alpha \chi_P}$$

ainsi que la condition d'instabilité, critère pour le ferromagnétisme :

$$N(E_F) V_C = \alpha \chi_P = 1 \quad \text{impliquant} \quad 1/\chi'_P \rightarrow \infty .$$

En conclusion, le spin des électrons de conduction donne naissance à des susceptibilités positives qui rendent compte du paramagnétisme dominant dans un grand nombre de métaux et alliages : cette contribution de spin électronique est souvent renforcée par une interaction d'échange. Les moments atomiques présentent également des contributions paramagnétiques de nature orbitale. Bien que le diamagnétisme soit toujours associé aux électrons sur leurs orbites, il prédomine seulement dans les couches électroniques des atomes qui ne possèdent pas de moment de spin. Les électrons de conduction présentent aussi un faible diamagnétisme.

III.2. MOMENTS LOCALISÉS

Classiquement, dans un champ magnétique H , l'aimantation M d'un système de moments paramagnétiques est décrite par le modèle de Langevin :

$$M = n \mu \mathcal{L}(\mu H/kT)$$

où n est le nombre d'atomes (de moment magnétique μ) par cm^3 de substance. Dans le cas où $a = \mu H/kT \ll 1$, la fonction de Langevin $\mathcal{L}(a) = \coth a - 1/a$ se réduit approximativement à $a/3$. D'où la susceptibilité paramagnétique due aux moments μ :

$$\chi_v = M/H = n \mu^2/3kT$$

Cette relation exprime la célèbre loi de Curie.

Un critère pour l'existence de moments localisés peut se définir par le fait que ces moments obéissent à la loi de Curie. D'une manière générale, des atomes nettement magnétiques, dilués dans un métal ou alliage métallique, c'est-à-dire bien isolés et ne manifestant pas d'interaction entre eux ou avec leur entourage, représentent de tels moments localisés ou impuretés paramagnétiques.

Selon la théorie quantique, la loi de Curie n'est strictement valable que dans le cas où la configuration électronique se trouve dans l'état d'énergie le plus bas. Dans des faibles champ magnétiques :

$$\mu = g \mu_B \sqrt{J(J+1)} = p_{eff} \mu_B$$

avec g le facteur gyromagnétique de Landé, μ_B la valeur du magnéton de Bohr et J le nombre quantique du moment total (somme des moments de spin S et orbital L). Ainsi la mesure de la susceptibilité permet, après correction χ_0 des contributions autres que celles dues aux impuretés de moment localisé, le calcul de p_{eff} , le nombre effectif de magnétons de Bohr par atome, d'autant plus aisé si l'on représente les résultats de mesures sous la forme $1/(\chi - \chi_0)$ en fonction de la température T .

On peut mentionner que de nombreuses conditions peuvent causer des déviations à la loi de Curie dans un alliage dilué.

D'une part à hautes températures se produisent des excitations qui impliquent d'autres valeurs pour J . La séparation de l'état ainsi excité et de l'état fondamental par rapport à kT peut rendre cet effet plus ou moins appréciable.

D'autre part les champs cristallins, de nature électrostatique, agissant sur les ions magnétiques, peuvent causer la séparation de niveaux normalement dégénérés. Dans ce cas également, l'espace des multiplets comparé à kT est un facteur qui peut influencer la susceptibilité. Van Vleck a considéré les ions des Terres Rares. S'il existe un état d'énergie inférieure unique, la loi de Curie est suivie. S'il faut considérer l'influence de niveaux d'énergies supérieures, Van Vleck a examiné les trois cas où la séparation des multiplets est

- faible: dans ce cas la dépendance en T est toujours du type Curie, mais le mécanisme d'aimantation donne des valeurs différentes pour μ ;
- comparable: cas très complexe;
- ou grande: dans ce dernier cas un terme faible et indépendant de T apparaît par rapport à kT .

Dans le cas des ions de la première série des éléments de transition (groupe du Fe) la couche $3d$, responsable des propriétés magnétiques, est composée des électrons les plus extérieurs à l'atome, et donc exposée aux champs électriques locaux intenses. Ceci contraste avec le cas des ions de Terres Rares où la couche $4f$ située plus à l'intérieur de l'atome est bien protégée de telles influences. Un des effets importants du champ cristallin sur les électrons $3d$ des ions du groupe du Fe est de bloquer la contribution orbitale L ; ainsi seul le spin S contribue à la susceptibilité paramagnétique ionique.

Si la concentration des impuretés magnétiques dans l'alliage augmente, l'interaction magnétique entre les ions se manifeste. L'interaction d'échange peut le plus souvent se représenter par le champ moléculaire de Weiss (c'est d'ailleurs un tel modèle de champ moléculaire qui a inspiré Stoner dans le modèle du paramagnétisme de bande que nous avons signalé dans la partie III.1).

Dans le modèle de Weiss, le champ moléculaire est proportionnel au moment magnétique, donc à l'aimantation des spins électroniques dans la substance. C'est un champ d'échange entre les ions magnétiques λM , avec λ appelée constante du champ moléculaire qui augmente le champ magnétique. La susceptibilité peut s'écrire alors:

$$\chi_v = \frac{M}{H + \lambda M} \quad \text{avec} \quad M = \frac{n \mu^2 H}{3 k T};$$

et la loi de Curie se trouve modifiée en une loi de Curie-Weiss:

$$\chi_v = \frac{n \mu^2}{3k(T - \theta_p)}$$

$\theta_p = - n \mu^2 \lambda / 3k$ est la température de Curie-Weiss paramagnétique.

Au-dessus de θ_p les substances ferromagnétiques, qui possèdent des moments couplés par la constante d'échange λ positive, se comportent comme une substance purement paramagnétique. A nouveau les mesures de susceptibilité et la représentation de ces mesures sous la forme $\chi^{-1}(T)$ permet le calcul du nombre effectif de magnétons de Bohr par ion magnétique; et il faut tenir compte de la température de Curie-Weiss θ_p .

III.3. FERROMAGNÉTISME

Dans l'étude de substances ferromagnétiques la température de Curie est une donnée essentielle à tirer des mesures. Cette température de Curie, au-dessous de laquelle s'établit le ferromagnétisme, est notamment une mesure pour l'énergie d'interaction au sens de Heisenberg. θ_p déterminée par extrapolation des mesures de susceptibilité paramagnétique à haute température ne représente pas la vraie température d'ordre ferromagnétique car elle ne tient pas compte des fluctuations de spins par exemple, ou du fait que l'aimantation ne dépend plus linéairement du champ magnétique.

Pour déterminer la vraie température de Curie ferromagnétique θ_f nous avons besoin de la théorie du ferromagnétisme de Weiss-Brillouin qui donne pour l'aimantation :

$$M = M_0 \tanh \left[\frac{\mu(H + \lambda M)}{kT} \right]$$

où M_0 est l'aimantation spontanée au zéro absolu de la température; μ et λ sont comme auparavant le moment par atome magnétique et la constante du champ moléculaire. On peut considérer la fonction inverse de cette expression et développer alors en série de puissance avec la condition $M \ll M_0$:

$$\frac{\mu H}{kT} + \lambda \frac{\mu M}{kT} = \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \dots$$

ce qui donne :

$$H = \frac{1}{\chi} M + \beta M^3 + \dots$$

Au point de Curie :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{kT}{\mu M_0} - \lambda \equiv 0,$$

et M^3 est donc proportionnel à H , en première approximation. La représentation de KOUVEL (III.6) H/M vs. M^2 permet ainsi d'estimer la valeur de θ_f , en utilisant les résultats de mesures d'isothermes d'aimantation au voisinage du point de Curie. Cette méthode permet également la détermination de la susceptibilité réciproque initiale $1/\chi_i = (H/M)_{H=0}$ au-dessus de θ_f , dans le cas où la susceptibilité est fonction du champ magnétique.

En bref: l'intérêt de mesures de susceptibilités magnétiques en fonction de la température est donc évident. Elles permettent, entre autres, de voir évoluer la susceptibilité de bande de Pauli dans les métaux et alliages, de calculer un moment magnétique effectif dans le cas d'impuretés présentant des moments localisés.

La représentation (χ^{-1}, T) est la façon la plus intéressante de présenter les résultats.

De plus, les mesures d'aimantations isothermes en fonction du champ rendent possible la détermination du point de Curie ferromagnétique, température au-dessous de laquelle il existe dans un spécimen des régions présentant une aimantation spontanée. L'extrapolation des aimantations spontanées aux basses températures permet l'estimation de l'aimantation de saturation à température zéro.

III.4. REMARQUE SUR LES IMPURETÉS MAGNÉTIQUES LOCALISÉES

Dans la partie III.2 nous avons effleuré le problème des moments localisés. En grande majorité les atomes et ions libres possédant une couche électronique incomplète (les éléments de transition et notamment les ions du groupe du Fe ou les ions de Terres Rares) présentent des propriétés paramagnétiques dans le sens de Curie-Langevin, quand ils sont en solution dans un solide. Cette approche magnétochimique du problème permet une définition du moment localisé, à savoir que la susceptibilité de l'impureté considérée obéit à la loi de Curie.

Mais des situations expérimentales moins simples que celle d'un sel paramagnétique dilué, telles qu'elles se présentent par exemple dans le cas d'un alliage dilué formé par des atomes d'un métal de transition de la série $3d$ en solution dans une matrice métallique magnétiquement neutre (du type Cu-Mn) ont suscité un énorme intérêt du point de vue théorique. Et au cours de ces dernières années, parallèlement à une fébrile activité expérimentale, un très important effort théorique a été accompli.

En ce point, il semble préférable de signaler les travaux très récents de DAYBELL et STEYERT, de JACCARINO et de COLES (III.7) qui présentent une sérieuse mise au point (très difficile d'ailleurs vu la vitesse d'évolution extraordinaire du sujet) du problème des impuretés magnétiques diluées dans les métaux, de l'existence ou non de moments localisés sur ces impuretés et de leurs diverses manifestations expérimentales en relation avec les derniers développements théoriques.

En ce qui concerne la susceptibilité magnétique, il semble qu'un certain fossé subsiste encore entre les faits expérimentaux et les concepts théoriques. A haute température, la susceptibilité d'une impureté localisée obéit approximativement à une loi du type Curie-Weiss: expériences et théories convergent en ce point. Dans le voisinage d'une certaine température critique (la célèbre température de Kondo T_K), et à basses températures, la question de la susceptibilité est plus délicate à aborder: difficultés à la fois théoriques et expérimentales (contrôle de la concentration des impuretés, présence d'impuretés parasites indésirables et autres problèmes d'ordre métallurgique, tels la présence de particules superparamagnétiques).

En guise de conclusion nous pouvons essayer de reconstituer le très beau diagramme que B. R. COLES a présenté lors d'une récente conférence à Genève (24 sep-

tembre 1968). Ce diagramme montre le développement des modèles théoriques, et résume l'espoir des expérimentateurs de voir aboutir ces idées théoriques vers la solution du problème des *impuretés magnétiques*.

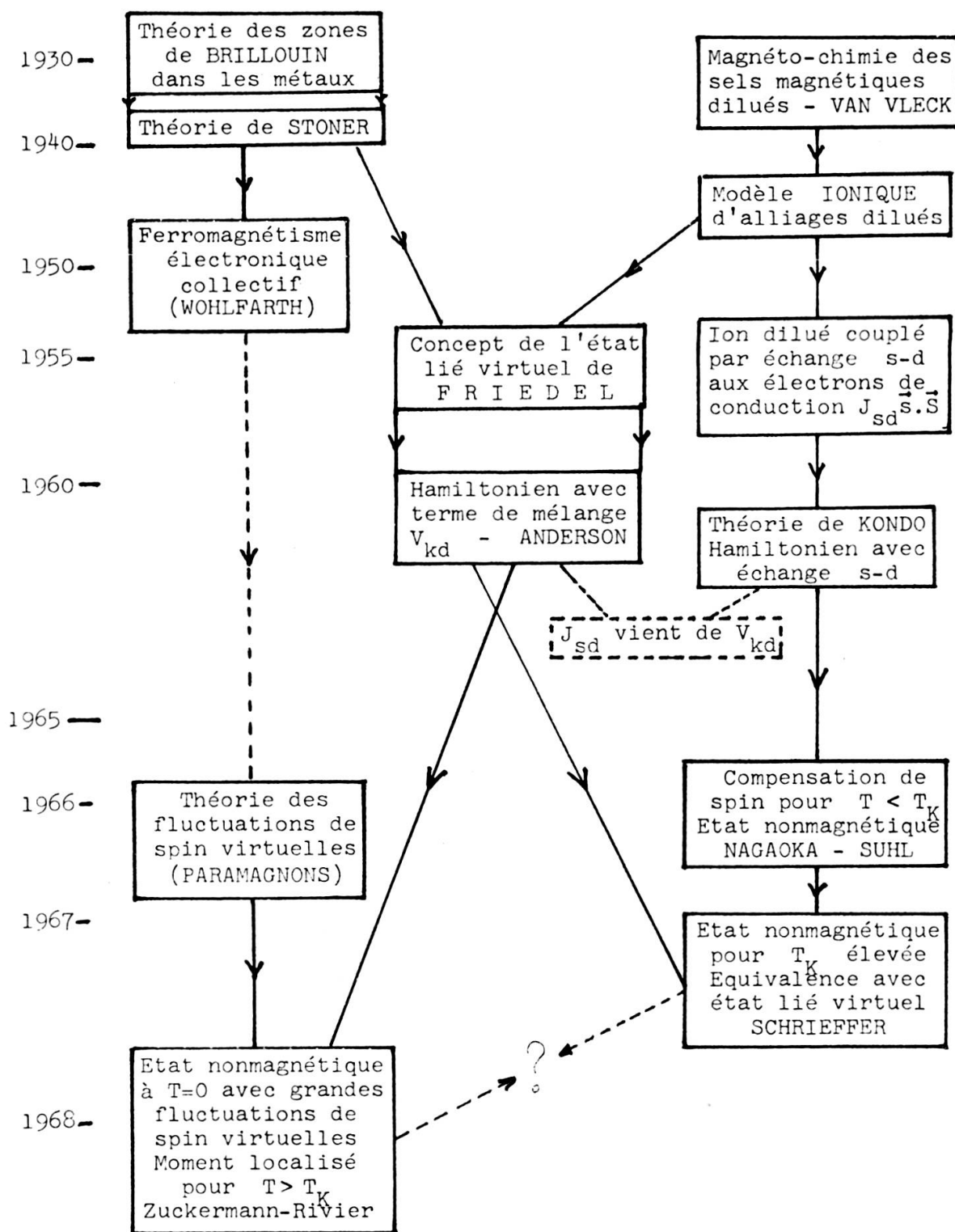


Diagramme de COLES

IV. Gd DILUE DANS LE LaRu_2

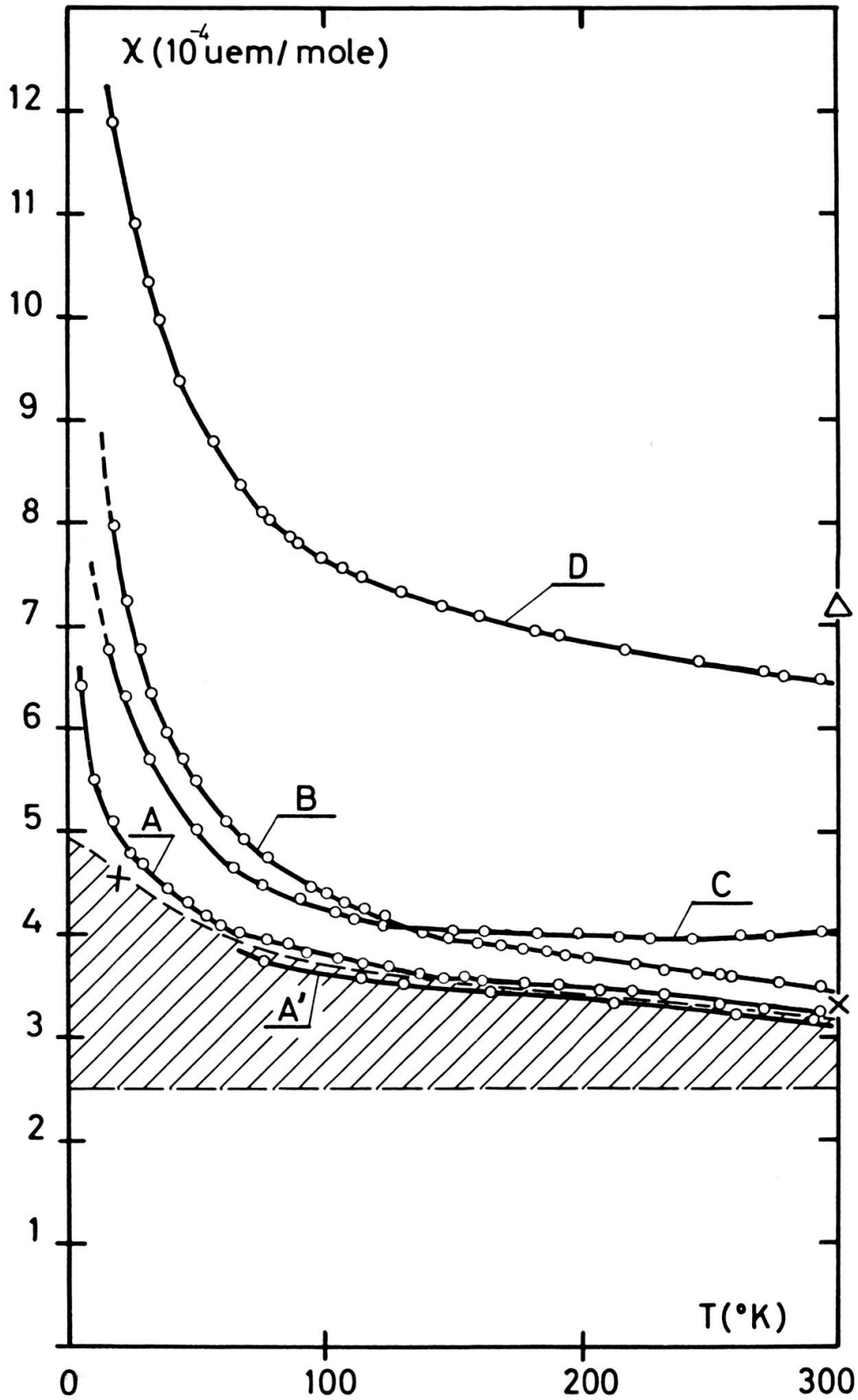
Dans cette partie IV nous commençons la présentation de résultats de mesures.

Dans le cadre de recherches concernant le problème des terres rares (T.R.) diluées comme impuretés dans un métal ou un composé de haute susceptibilité, nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé intermétallique LaRu_2 avec adjonction de Gd. Les mesures magnétostatiques se sont effectuées parallèlement à des mesures de la résonance paramagnétique électronique (RPE) du Gd^{3+} . Ces travaux sur la nature de l'interaction d'échange entre les ions magnétiques en solution et les électrons de conduction de la matrice hôte, ont déjà fait l'objet de publications (IV.1).

Le LaRu_2 forme un composé intermétallique de Laves du type AB_2 . Les sites B sont occupés par des éléments de transition $4d$ ou $5d$; la substitution de petites quantités de Gd est d'autant plus facile si le site A est occupé par une T.R. de la série $4f$. Les propriétés électroniques et magnétiques de ce type de métaux ont souvent été étudiées en relation avec leurs propriétés supraconductrices (IV.2).

IV.1. SUSCEPTIBILITÉ DU LaRu_2 « PUR »

Avant de discuter les propriétés d'un spécimen dopé avec du Gd, donnons d'abord les résultats de mesures concernant le LaRu_2 « pur ». La figure IV.1 représente la susceptibilité par « mole » de LaRu_2 (environ $M = 341,0$ g de substance contenant $3 \times 6,025 \cdot 10^{23}$ atomes) en fonction de la température. La courbe A illustre les résultats de mesures obtenues pour un échantillon de LaRu_2 préparé à partir de La 3N4 Lunex et de Ru 5N Engelhard. La courbe A' montre quelques mesures effectuées entre 78 et 300° K sur le même échantillon trois mois plus tard. La faible diminution de susceptibilité de A' par rapport à A peut être attribuée à la formation d'oxyde de lanthane La_2O_3 diamagnétique à la surface du spécimen, les erreurs de mesures et de reproductibilité entre deux mesures sur le même échantillon n'étant pas perceptibles à l'échelle du graphique. La courbe B représente les mesures d'un second spécimen de LaRu_2 obtenu au cours de la préparation d'une série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2$ avec du La 3N4 Lunex (même source que pour A), du Ce 3N Research Chemicals, mais du Ru 4N Heraeus (autre source que pour A). La divergence entre les mesures de A et B peut en partie s'expliquer par la pureté différente du Ru (5N pour A et 4N pour B) utilisé dans la préparation des deux échantillons, tous deux fondus au four à arc dans les mêmes conditions. La courbe en pointillé, limite supérieure de la zone hachurée, illustre les mesures A et B corrigées par des contribu-



Nos mesures: A } LaRu₂ (voir texte) C La_{0,5}Ce_{0,5}Ru_{2,0}
 A' } D CeRu₂
 B }

Résultats d'autres auteurs (réf. IV.2): (X) LaRu₂ à 20 et 300° K (Δ) CeRu₂ à 300° K

FIG. IV.1

tions différentes, mais obéissant à des lois de Curie, attribuées à des impuretés parasites de moments magnétiques localisés. Il est difficile d'estimer la nature et la quantité exactes de ces impuretés qui peuvent être soit d'autres terres rares, courantes dans du La 3N, soit des éléments de transition $3d$, tels que du Fe. Dans le spécimen *B* on peut estimer grossièrement 0,1 % d'atomes parasites. Néanmoins, il existe un bon accord entre nos mesures et celles indiquées par Shaltiel dans (IV.2) et (IV.3), compte tenu de la difficulté métallurgique de préparer du LaRu_2 pur.

Pour illustrer un peu mieux la part de spéculation entrant dans l'interprétation des propriétés magnétiques de ce type de phases de Laves, d'ordre métallurgique surtout, nous présentons également des résultats de mesures portant sur deux spécimens de CeRu_2 ($M = 342,3$ g) avec la courbe *D* de la figure IV.1, et de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ru}_2$ ($M = 341,7$ g) avec la courbe *C*. La faible dépendance en température de *C* entre 100 et 300° K, et le fait que les valeurs de susceptibilité sont très voisines de celles du LaRu_2 dans ce domaine sont difficilement explicables par une simple théorie des alliages. Le Ce pur peut se présenter sous deux phases dans lesquelles il apparaît soit dans l'état trivalent, soit tétravalent, soit avec les deux valences (IV.4); cette situation peut se produire également dans les alliages de Ce. Dans $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ru}_2$ le Ce pourrait donc avoir la valence 4 et se comporter essentiellement comme du La^{3+} . Les différences de mesures entre *B* et *C* pourraient alors provenir seulement de teneurs différentes en impuretés parasites. Dans CeRu_2 la présence de Ce^{3+} plus magnétique que Ce^{4+} semble probable. D'autre part, l'existence de phases La pur ou Ce pur est possible dans ces alliages. La présence de Ce pur est évidente dans le spécimen CeRu_2 par exemple. CeRu_2 est supraconducteur avec la température critique de transition assez élevée de 4,9° K (IV.2). Le Ce pur n'est pas supraconducteur mais présente aux températures inférieures à 12 ou 13° K des phénomènes de saturation d'aimantation (IV.5). Le fait que nos mesures d'aimantation (voir la figure IV.2) à basses températures montrent la coexistence dans l'échantillon de CeRu_2 (très faiblement également dans l'échantillon *C*) de phases supraconductrices et ferromagnétiques, indique que l'on doit effectivement compter sur la présence de domaines Ce pur à l'intérieur du spécimen. L'analyse au microscope sous lumière polarisée de coupes d'échantillons de cette série (IV.6) en a également relevé la complexité métallurgique, et la présence de phases indésirables. Il est notoire que du Ce 3N contient une quantité assez importante d'autres terres rares (quelques centaines de p.p.m. comme le La 3N); le ferromagnétisme à très basses températures peut également provenir de composés intermétalliques du type GdRu_2 par exemple (IV.7), ou même de précipitations à base de Fe, élément que l'on trouve aussi dans le Ce « pur » en quantité pouvant atteindre 100 p.p.m.

A cause de ces incertitudes sur la composition exacte des échantillons nous n'essayerons pas d'analyser mieux les courbes d'aimantation du CeRu_2 , ni même d'y dénicher la possibilité d'un effet Kondo (IV.8) sur le Ce; de même pour les mesures de l'alliage *C*. Estimons-nous satisfaits que les mesures sur les deux spécimens de

LaRu₂, *A* et *B*, puissent se corriger par des contributions en loi de Curie d'impuretés magnétiques parasites, pour donner la courbe en pointillé qui représente ainsi la susceptibilité du LaRu₂ pur; voir la figure IV. 1.

Pour analyser la susceptibilité du LaRu₂, faisons appel aux travaux de Shaltiel (IV.3) qui la décompose en cinq termes:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{VV}^{d Ru} + \chi_{VV}^{d La} + \chi_P^s + \chi_P^d(T)$$

La contribution diamagnétique χ_{dia} est négligée, de même que χ_P^s la contribution de Pauli des spins des électrons appartenant à la bande *s* de conduction, devant

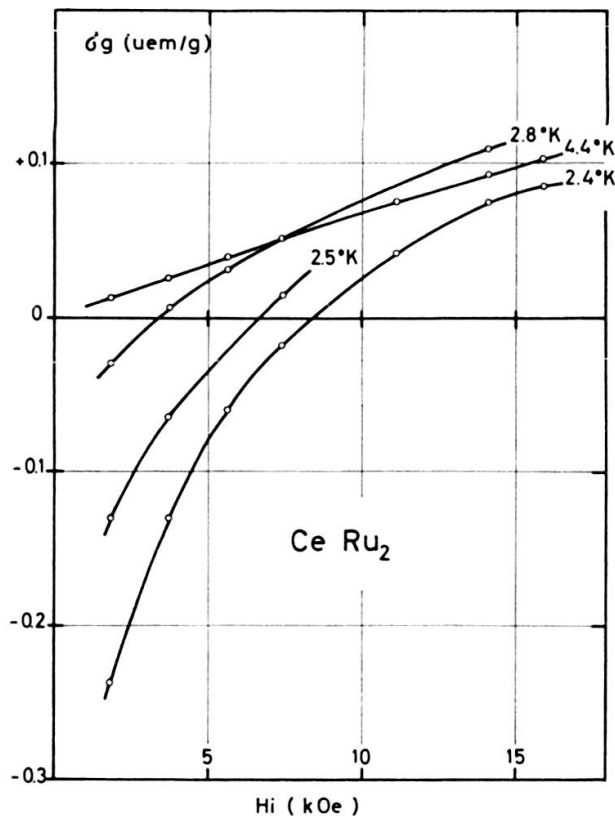


FIG. IV.2

l'importance des autres termes. Des mesures de déplacement de Knight de la raie de résonance nucléaire du ¹³⁹La dans des alliages La_{1-x}Th_xRu₂, et du déplacement du facteur *g* de la raie de RPE du Gd³⁺ dissous dans ces alliages, ont permis à Shaltiel de déterminer les contributions paramagnétiques orbitales du type Van Vleck χ_{VV}^d . Sur le graphique IV.1, l'horizontale en trait mixte, limite inférieure de la zone hachurée, fixe le niveau de la somme des contributions indépendantes de la température. La région hachurée représente ainsi $\chi_P^d(T)$, susceptibilité de spin de la bande *d*, qui seule dépend de la température.

IV.2. LES MESURES DE $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$

Pour mettre en évidence l'interaction entre les ions Gd dilués comme impuretés magnétiques dans le LaRu_2 , et les électrons de conduction du « métal » hôte, nous avons présenté les résultats de mesures sur un échantillon $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ sous la forme $1/(\chi - \chi_0)$ en fonction de la température dans la figure IV.3. χ est la susceptibilité totale par « mole » d'échantillon. Nos mesures donnent en fait directement la susceptibilité spécifique par gramme de substance, χ_g : χ est donc obtenue par

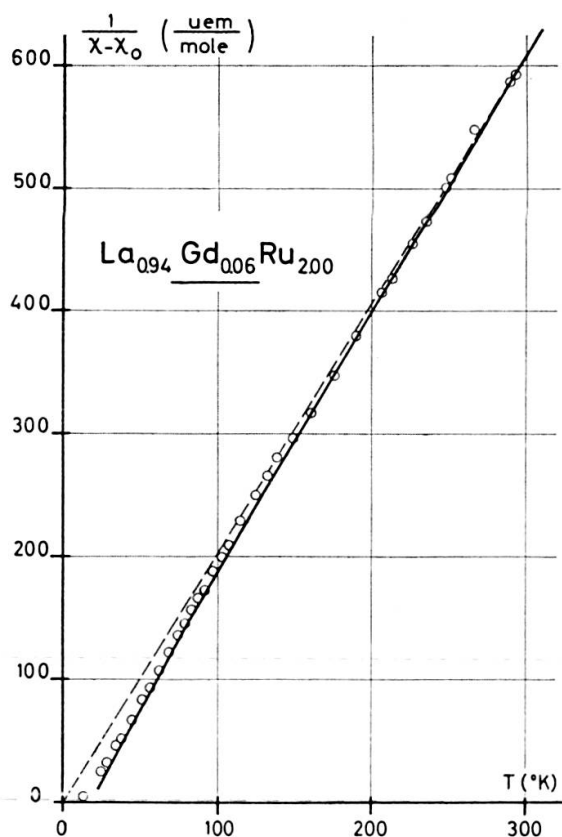


FIG. IV.3

multiplication de χ_g par $M = 342,15$ g. χ_0 est la susceptibilité de l'hôte LaRu_2 corrigée en tenant compte de la substitution du Gd dans 6% des sites La, soit $\chi_g(\text{LaRu}_2)$ totale mesurée pour le spécimen *A* multipliée par 332,7 g; en prenant $\chi_g(\text{LaRu}_2)$ totale, nous considérons donc approximativement la présence d'éventuelles impuretés parasites.

Pour les températures supérieures à 28°K , la susceptibilité du $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ est indépendante du champ magnétique et χ_g se détermine sans équivoque. Au-dessous de 28°K , les courbes d'aimantations spécifiques $\sigma_g = (\chi_g - \chi_{g0}) H_i$ commencent à présenter des signes de saturation (voir figure IV.4a), et l'on doit estimer la susceptibilité initiale par la méthode H_i/σ_g vs σ_g^2 . H_i est le champ intérieur à l'échantillon, soit le champ appliqué corrigé du champ de désaimantation $H_i = H_z - \frac{4}{3} \pi \rho \sigma_g$.

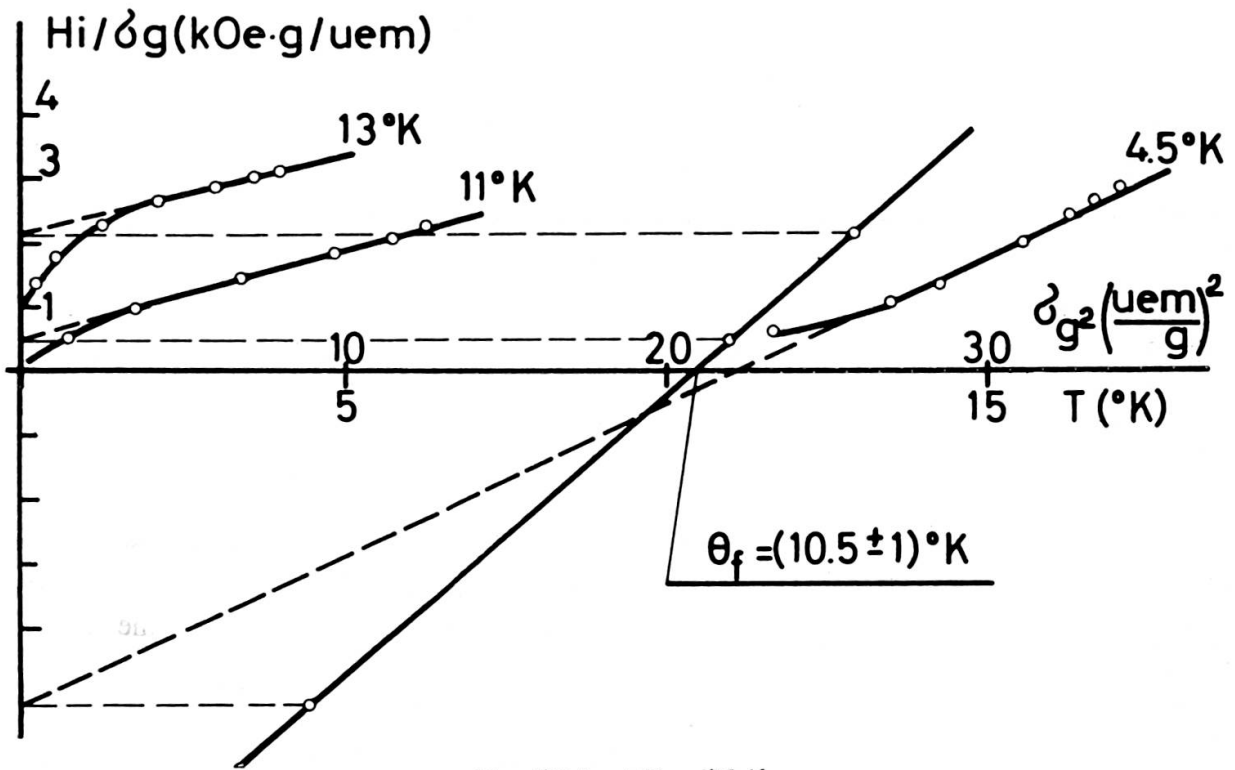
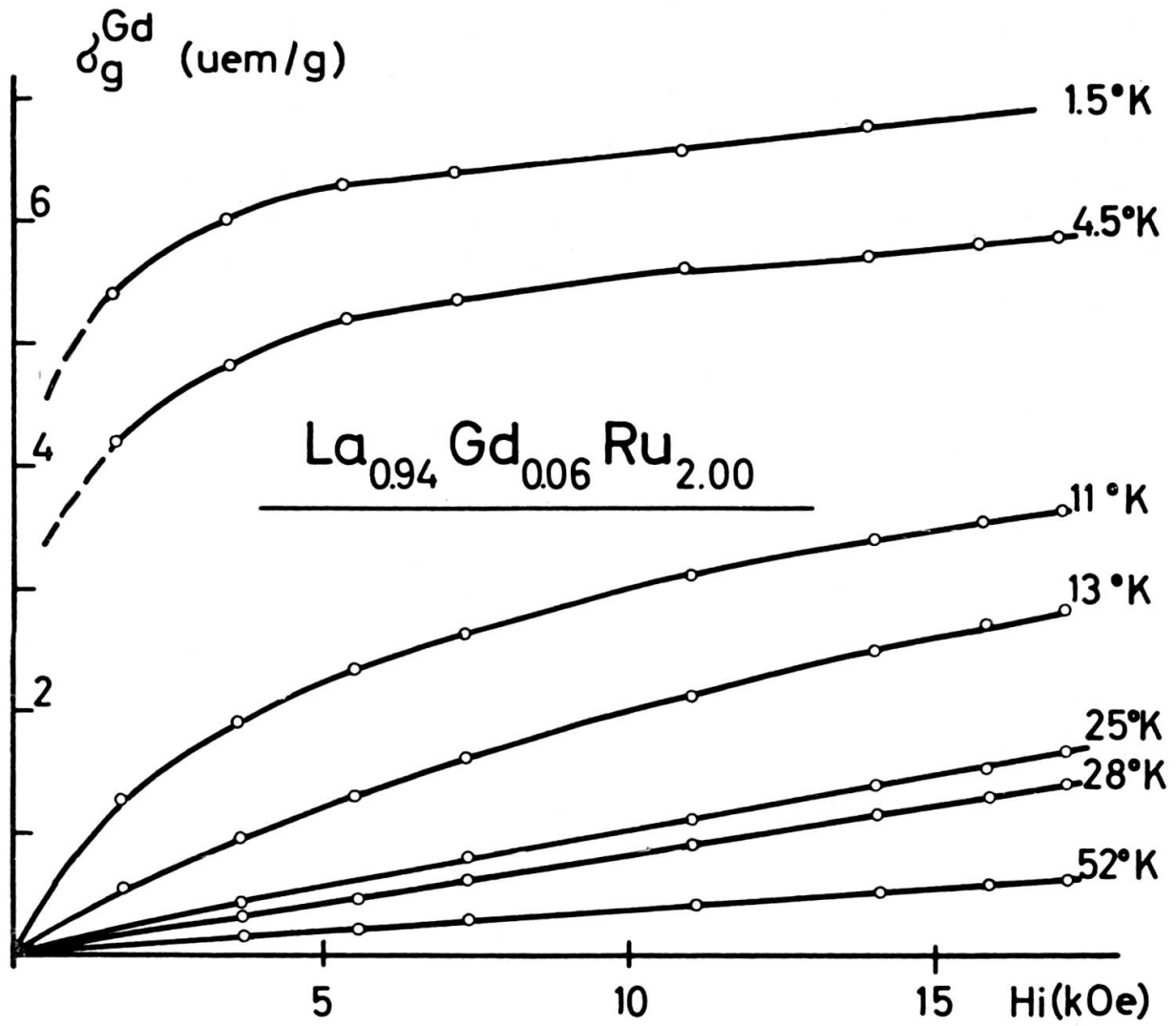


FIG. IV.4a et FIG. IV.4b

La méthode H/σ vs σ^2 permet également (voir la figure IV.4b) d'estimer la température de Curie ferromagnétique de l'alliage $\theta_f = (10,5 \pm 1)^\circ \text{K}$.

Les résultats les plus intéressants sont ceux illustrés dans la figure IV.3, et nous allons essayer de les interpréter à l'aide d'un modèle de champ moléculaire impliquant l'interaction d'échange entre les ions et les électrons de conduction.

IV.3. MODÈLE DU CHAMP MOLÉCULAIRE

La susceptibilité statique du système $\text{LaRu}_2 + \text{Gd}$ peut se décrire par une théorie simple du type champ moléculaire.

Si M_i^z et M_e^z sont les composantes, selon la direction du champ magnétique appliqué H^z , des aimantations respectives des ions Gd^{3+} dilués et des électrons de conduction de la matrice LaRu_2 , et si χ_i^0 et χ_e^0 représentent les susceptibilités des ions et des électrons sans interaction, respectivement, on peut écrire le système d'équations:

$$M_i^z = \chi_i^0 (H^z + \lambda_{ii} M_i^z + \lambda_{ie} M_e^z)$$

$$M_e^z = \chi_e^0 (H^z + \lambda_{ee} M_e^z + \lambda_{ie} M_i^z)$$

où λ_{ii} , λ_{ie} et λ_{ee} sont les constantes d'échange ion-ion, ion-électron et électron-électron.

Avec les susceptibilités renforcées par l'interaction d'échange:

$$\chi_i = \frac{\chi_i^0}{1 - \lambda_{ii} \chi_i^0} \quad \text{et} \quad \chi_e = \frac{\chi_e^0}{1 - \lambda_{ee} \chi_e^0}$$

le système d'équations peut se transformer:

$$M_i^z = \chi_i (H^z + \lambda_{ie} M_e^z) = \chi_i \frac{1 + \lambda_{ie} \chi_e}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} H^z$$

$$M_e^z = \chi_e (H^z + \lambda_{ie} M_i^z) = \chi_e \frac{1 + \lambda_{ie} \chi_i}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} H^z$$

On obtient alors pour la susceptibilité totale:

$$\chi^z = \frac{M_i^z + M_e^z}{H^z} = \frac{\chi_i + \chi_e + 2\lambda_{ie} \chi_i \chi_e}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} = \chi_e + \frac{\chi_i (1 + \lambda_{ie} \chi_e)^2}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e}$$

En supposant que les ions Gd^{3+} libres de toute interaction obéissent à une loi de Curie $\chi_i^0 = C/T$, on obtient la susceptibilité ionique renforcée $\chi_i = C/(T - \lambda_{ii} C)$, et finalement:

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

Nous pouvons maintenant comparer les résultats des mesures avec la courbe théorique fournie par l'expression ci-dessus, fonction de la température.

Quelques précisions s'imposent :

- Nous avons vu que les mesures de Shaltiel (IV.3) concernant le déplacement de Knight de la RMN du La dans la série de composés $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ru}_2$, en parallèle avec des mesures du déplacement de g de la RPE du Gd dilué dans cette même série d'alliages, permettent de fixer la contribution de la susceptibilité du LaRu_2 indépendante de la température à environ $2,5 \cdot 10^{-4}$ uem/mole; et ainsi l'on peut déterminer la contribution de Pauli de la bande d du LaRu_2 $\chi_p^d(T)$, qui seule dépend d'une manière appréciable de la température. Il est raisonnable d'admettre que c'est cette susceptibilité de spin $\chi_p^d(T)$ qui seule entre en jeu dans l'interaction d'échange « ions Gd-électrons de conduction du LaRu_2 » l'autre susceptibilité de Pauli χ_p^s de la bande s de conduction étant négligeable (estimation de Shaltiel: $\chi_p^s < 0,07 \cdot 10^{-4}$ uem/mole). C'est donc les valeurs de $\chi_p^d(T)$ (zone hachurée dans la figure IV.1) que nous utilisons pour χ_e dans le modèle théorique.
- D'une part la forme théorique $(\chi^z - \chi_e)^{-1}$ représente l'inverse de la susceptibilité totale χ^z du système ions-électrons, corrigée de la contribution électronique χ_e , et montre donc le comportement des ions Gd plus l'effet d'échange ions-électrons. D'autre part la figure IV.3 illustre $(\chi - \chi_0)^{-1}$ l'inverse de la susceptibilité totale mesurée corrigée de toutes contributions étrangères aux ions Gd seuls, sauf l'effet d'échange. Ce sont donc bien deux grandeurs identiques que nous voulons comparer.

La constante de Curie $C = (0,495 \pm 0,005)$ uem°K/mole est déterminée par les mesures entre 250 et 300° K, et se trouve en bon accord avec la valeur $C_{th} = 0,485$ calculée pour des ions Gd^{3+} de moment effectif théorique $p_{eff} = 7,94 \mu_B$. La différence entre C et C_{th} ne peut s'expliquer seulement par l'erreur de précision des mesures, estimée à moins de 1%. Mais cet écart peut s'expliquer par contre par un excès, très possible, de 4% sur la concentration relative du Gd, dans la partie du lingot d'où l'on a tiré le morceau d'alliage destiné à être meulé sous la forme sphérique.

Les constantes de couplage $\lambda_{ie} \cong -290$ mole/uem et $\lambda_{ii} \cong 19$ mole/uem ont été calculées à environ 10% pour que la courbe théorique $(\chi^z - \chi_e)^{-1}$ soit en meilleur accord possible avec les points de mesures de la courbe $(\chi_{mes} - \chi_0)^{-1}$ entre 40 et 300° K. Dans ce domaine de températures, l'accord est assez bon. La courbe théorique présente une légère courbure vers le bas à cause du terme $\chi_e = \chi_p^d(T)$, moins marquée néanmoins que pour les points expérimentaux entre 100 et 150° K. On peut remarquer que d'une part $\lambda_{ii}C \cong 9,5^\circ$ K, température qui correspond approximativement à la température de Curie ferromagnétique $\theta_f = (10,5 \pm 1)^\circ$ K déterminée par la méthode $H/\sigma = f(\sigma^2)$, et que d'autre part à environ 70° K, $C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2 \chi_e) \cong 16^\circ$ K, température qui coïncide avec la température de Curie paramagnétique déterminée par l'extrapolation de $(\chi - \chi_0)^{-1} = f(T)$ entre 50 et 90° K. Entre 10 et 40° K les points

de mesures s'éloignent de la courbe théorique de la même façon que la droite de Curie-Weiss n'est plus suivie quand la température d'une substance ferromagnétique s'approche de son point de Curie. C'est à des fluctuations de spins qu'on attribue en général ces écarts car on ne tient pas compte de tels effets dans la théorie du champ moléculaire.

IV.4. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons déjà mentionné que le nombre effectif de magnétons de Bohr par ion Gd^{3+} , estimé d'après les mesures à température ordinaire ($T \cong 300^\circ K$) à $p_{eff} = (8,02 \pm 0,05) \mu_B$, est en accord avec la valeur théorique calculée pour l'ion libre Gd^{3+} $p_{eff}^{th} = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \mu_B = 7,94 \mu_B$, en prenant $g = 2$ et $J = 7/2$.

Par contre nos mesures d'aimantations spécifiques à 1,5 et 4,5° K permettent d'extrapoler pour $H = 0$ des aimantations spontanées, qui reportées à leur tour en fonction de T^2 et extrapolées pour $T = 0$, donnent une valeur de l'aimantation à saturation, et ainsi une estimation de $p_{sat,0}^{exp} = (6,3 \pm 0,2) \mu_B$; cette valeur est inférieure à la valeur théorique donnée par le moment ferromagnétique à saturation pour le Gd^{3+} à température zéro, soit $p_{sat,0}^{th} = g J \mu_B = 7 \mu_B$. Un tel écart négatif peut être attribué au fait que les courbes d'aimantation expérimentales (voir les isothermes 1,5 et 4,5° K sur la figure IV.4a) sont loin de présenter une saturation parfaite. Et c'est souvent le cas pour des composés ferromagnétiques de terres rares mesurés au-dessous de 20 kOe, même à 1,5° K. Ainsi le moment à saturation est sous-estimé.

Un autre exemple où se présente la situation d'ions magnétiques dilués couplés par une constante d'échange λ_{ie} négative avec le système électronique de l'hôte, est celui du Gd en solution dans le Pd. Crangle (IV.9) a mesuré un déficit important d'environ $1 \mu_B$ pour le moment ferromagnétique à saturation du Gd dilué sous plusieurs concentrations dans le Pd, par rapport à la valeur théorique de $7 \mu_B$. Ses courbes d'aimantation à basse température présente une saturation parfaite.

Shaltiel et al. (IV.10) rapportent des mesures de susceptibilités concernant 3% Gd dilué dans le Pd. Ils estiment le moment effectif paramagnétique du Gd à $6,28 \mu_B$, donc inférieur au moment effectif théorique de $7,94 \mu_B$. Nous avons également eu l'occasion de mesurer un échantillon Pd + 1,5% at Gd, dont le comportement Curie-Weiss nous a permis d'estimer un moment effectif paramagnétique de $(7,0 \pm 0,1) \mu_B$. Ces déficits des moments effectifs ferromagnétique et paramagnétique ne sont vraisemblablement pas dus à des effets de champ cristallin, bloquant une partie orbitale du moment magnétique car le Gd est un état $S_{7/2}$. Il faut probablement les attribuer à la polarisation de spin des électrons de conduction de l'hôte Pd (se produisant dans le voisinage des impuretés Gd) antiparallèle aux spins ioniques du Gd. Dans le cas du Pd + Fe il est bien connu [voir par exemple CLOGSTON (IV.11)] par contre qu'un atome de Fe polarise parallèlement son entourage de Pd jusqu'à

une distance d'environ 10 \AA , ce qui donne naissance à des moments géants dépassant $10 \mu_B$ pour le complexe ion Fe-électrons Pd.

Revenons au cas $\text{LaRu}_2 + \text{Gd}$ que nous voulons comparer au cas $\text{Pd} + \text{Gd}$. Nos mesures paramagnétiques montrent un moment effectif voisin du moment théorique de l'ion Gd; il en est de même pour le moment ferromagnétique, mis à part l'écart négatif qui peut s'expliquer simplement par une saturation non achevée. Le fait que le couplage antiparallèle des moments ions-électrons ne se manifeste pas dans le LaRu_2 sur les valeurs des moments effectifs du Gd, d'une manière aussi évidente que pour le Gd dans le Pd, peut s'expliquer par la grande différence des susceptibilités de bande électronique dans ces deux matrices. Entre 100 et 300° K , pour le Pd $\chi_P^d(T)$ est 20 fois plus grande que pour le LaRu_2 .

Mais d'une part pour interpréter les mesures de susceptibilité nous avons effectivement eu besoin d'introduire une constante d'interaction ions-électrons λ_{ie} négative, ce qui corrobore cette situation de nuage électronique couplé antiparallèlement aux spins Gd.

D'autre part Cottet et Dupraz (IV.1) ont mesuré la RPE du Gd dilué dans le LaRu_2 , sur des poudres prélevées dans le même lingot de $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ que celui utilisé dans nos mesures; et la raie de résonance du Gd^{3+} est déplacée par rapport à la valeur g des ions libres d'un facteur Δg négatif, et essentiellement proportionnel au produit de la constante d'échange λ_{ie} et de la susceptibilité de spin électronique $\chi_e = \chi_P^d(T)$ du LaRu_2 . A l'aide des valeurs de λ_{ie} et χ_e déterminées par les mesures magnétostatiques on peut prévoir le résultat dynamique. Par exemple à 35° K :

$$\Delta g/g \cong \lambda_{ie} \chi_e \cong -6\%$$

A cette température les mesures RPE indiquent:

$$\Delta g/g \cong -5\% !$$

V. TERRES RARES DILUÉES DANS Au ET Ag

Nous venons d'étudier le cas d'un composé intermétallique du type LaRu_2 , et avons vu qu'une autre Terre Rare (T.R.), telle le Gd ou le Ce, peut se substituer facilement au site La. De nombreuses recherches ont été effectuées concernant les propriétés (magnétiques notamment) des T.R. de la série $4f$ diluées dans les métaux Sc et Y (souvent classés parmi les T.R.), et dans le La naturellement, autre élément de la colonne IIIA du tableau périodique (bien que le Lu soit en passe de lui ravir cette place !). Par exemple un moment « géant » d'environ $10 \mu_B/\text{atome Gd}$ a été observé pour 1% Gd en solution dans l'Y (V.1). Mentionnons également les travaux de SUGAWARA concernant les impuretés de T.R. diluées dans l'Y (V.2) et dans le La (V.3), dont nous reparlerons à propos de l'effet Kondo sur le Ce.

Dans les métaux nobles la solubilité des T.R. a été problématique jusqu'à la publication des résultats de recherches métallurgiques de RIDER (V.4) en ce qui concerne l'Au, et des résultats de mesures de la résistivité des T.R. dans l'Ag par BIJVOET (V.5). En plus du groupe d'Amsterdam (V.5), les groupes de Londres (V.6) et de Genève (V.7) s'intéressent aux propriétés des T.R. dans l'Au et l'Ag.

COLES et collaborateurs (V.6) ont observé les lignes RPE dans AgEr, AuEr et AuYb; et attribuent ces propriétés de résonance, ainsi que les résultats de susceptibilité statique à des effets de champ cristallin.

GAINON et SIERRO (V.7) ont mesuré les propriétés thermoélectriques des T.R. dans l'Ag et l'Au.

Dans la plupart des cas, les métaux des T.R. ont un nombre entier d'électrons dans la couche interne $4f$ et peuvent être décrits par un modèle ionique (V.8) et non par un modèle de bande. Les atomes de T.R. ont alors le même moment angulaire que les ions trivalents. Ces atomes interagissent avec les électrons de conduction par un mécanisme d'échange $s-f$, ce qui conduit à une interaction indirecte du type Rudermann-Kittel entre les atomes de T.R. (V.9). Ce modèle explique de nombreuses propriétés des T.R. « normales », comme les appellent COQLIN et BLANDIN (V.10), aussi bien dans le cas des T.R. métalliques pures que des T.R. diluées dans une matrice magnétiquement neutre. C'est en effet une propriété des T.R. que de se laisser plus ou moins décrire à l'aide du modèle d'un ion isolé, appliqué depuis longue date et avec grand succès dans la magnétochimie des ions magnétiques en solution dans des sels isolants. De toutes les recherches concernant les T.R. aussi bien théoriques, voir (V.10) qu'expérimentales, voir (V.4, 5, 6 et 7) pour les T.R. en solution dans l'Au et l'Ag, il ressort trois exceptions: Ce, Eu et Yb. Le comportement de ces trois T.R. « anormales » d'un point de vue expérimental est en étroite relation avec la présence d'un niveau d'énergie $4f$ proche du niveau de Fermi. Comme l'ont relevé COQLIN et BLANDIN (V.10) le modèle d'état lié virtuel de Friedel est bien approprié au cas des T.R. Dans le cas dégénéré d'orbite, il décrit typiquement un alliage dilué de T.R. dans une matrice normale, et les métaux purs T.R. Dans le métal pur de T.R., les couches $4f$ ont une faible extension spatiale par rapport aux distances interatomiques; donc la fonction d'onde exacte doit être un mélange de fonctions d'onde à caractère s et à caractère f sur l'atome, mais partout ailleurs elle est pratiquement une fonction d'onde d'électrons s . Dans les métaux de T.R. « normales » les états liés virtuels $4f$ sont très éloignés du niveau de Fermi: on n'a jamais d'effet Kondo. De plus les T.R. normales ont trois électrons de conduction, ce qui n'est plus vrai pour les T.R. « anormales ». Dans le cas des T.R. on utilise la notion de valence définie comme égale au nombre d'électrons de conduction par atome. Des mesures de moment magnétique et de rayon atomique dans les T.R. « anormales » pures ont montré que la valence de l'Eu et de l'Yb est voisine de 2, et que le Ce a une valence de 3 ou d'environ 4 selon sa phase métallique. Ces anomalies de valence pour les T.R. anormales peuvent se comprendre à l'aide du modèle d'état

lié virtuel dégénéré d'orbite (V.10), de même que la possibilité d'un effet Kondo pour le Ce et l'Yb.

Néanmoins, comme l'a fait remarquer COLES, (V.6) et (V.11), il faut se méfier des effets de champ cristallin dans l'interprétation des mesures magnétiques concernant les T.R.

Nous rapportons ici quelques résultats de mesures magnétostatiques concernant les T.R. « anormales » Ce, Eu et Yb diluées dans l'Ag et l'Au. Deux échantillons d'Au contenant 0,1 % de Pr et de Nd ont également été mesurés pour mettre en évidence des effets du champ cristallin, ainsi que Au + 0,1 % Gd et Ag + 0,5 % Gd pour comparer avec les spécimens contenant de l'Eu (l'Eu se trouve à l'état bivalent dans Ag et Au, et Eu^{++} doit avoir le même comportement magnétique que Gd^{3+}).

V.1. Ce DANS Au ET Ag

Dilué dans Au et Ag, Ce se présente à l'état trivalent. En témoignent les mesures de susceptibilité: pour les températures supérieures à 25° K, $1/(\chi - \chi_0)$ obéit à la loi de Curie et l'on peut calculer les moments effectifs paramagnétiques des ions Ce dilués qui s'accordent assez bien avec la valeur théorique de $2,54 \mu_B$ pour l'ion Ce^{3+} :

$$0,1 \% \text{ Ce dans Au : } p_{eff} = (2,4 \pm 0,1) \mu_B$$

$$0,5 \% \text{ Ce dans Au : } p_{eff} = (2,5 \pm 0,1) \mu_B$$

$$0,5 \% \text{ Ce dans Ag : } p_{eff} = (2,6 \pm 0,1) \mu_B$$

La susceptibilité χ_0 de l'hôte Ag ou Au est bien connue; et nos mesures sur Ag et Au purs utilisés dans nos alliages sont en bon accord avec les résultats de HURD (V.12).

A basse température ($T < 25^\circ \text{K}$) la susceptibilité du Ce en solution dans Ag et Au ne suit plus la loi de Curie. De fortes anomalies se produisent à environ 10° K (voir la figure V.1). Une telle anomalie de susceptibilité a été mesurée dans La + 2,1 % Ce par SUGAWARA (V.3) qui a en outre observé dans ces alliages La-Ce des minima de résistivité, manifestation typique de l'effet Kondo. Dans les alliages Au et Ag + 0,5 % Ce, Gainon a mesuré également une thermopuissance assez élevée (V.7).

Le fait que la susceptibilité du Ce, $(\chi - \chi_0)/T$, suive une loi de Curie dans l'Au et l'Ag pour $T > 25^\circ \text{K}$ [et non une loi de Curie-Weiss $(\chi - \chi_0)/T - \theta$, avec θ négatif, comme NAGASAWA et al. (V.2) l'ont observé dans Y-Ce] rend difficile la conclusion à un effet Kondo, quoiqu'il est loin d'être établi théoriquement que l'effet Kondo doive se manifester par une loi de Curie-Weiss dans les mesures de susceptibilités magnétiques. Il se peut que les anomalies de susceptibilité à basse température soient dues à des changements de valence du Ce III \rightarrow IV puis IV \rightarrow III à nouveau, ou

à des transformations de phase comme LOCK, voir (IV.5), en a observé dans le Ce pur, ou encore à des effets de champ cristallin comme l'a suggéré B. R. COLES.

FIG. V.1.

Pour $24^\circ \text{K} \rightarrow 300^\circ \text{K}$
les 3 courbes suivent une loi de Curie.

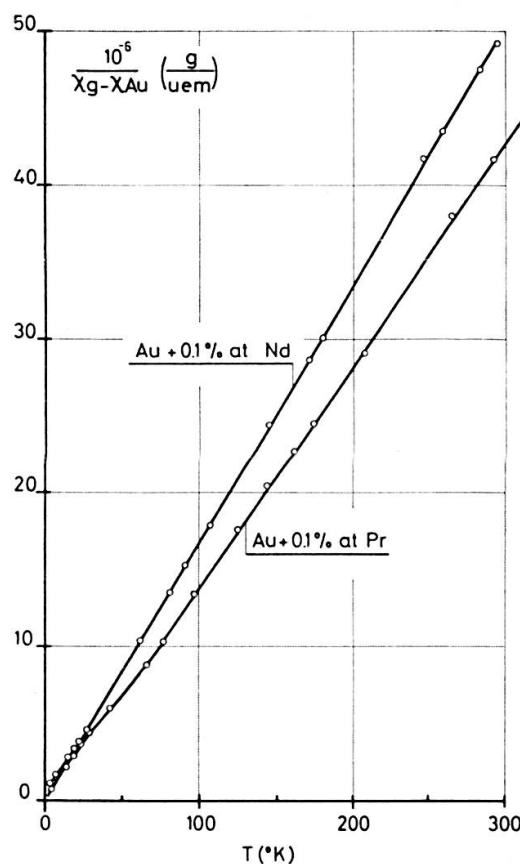
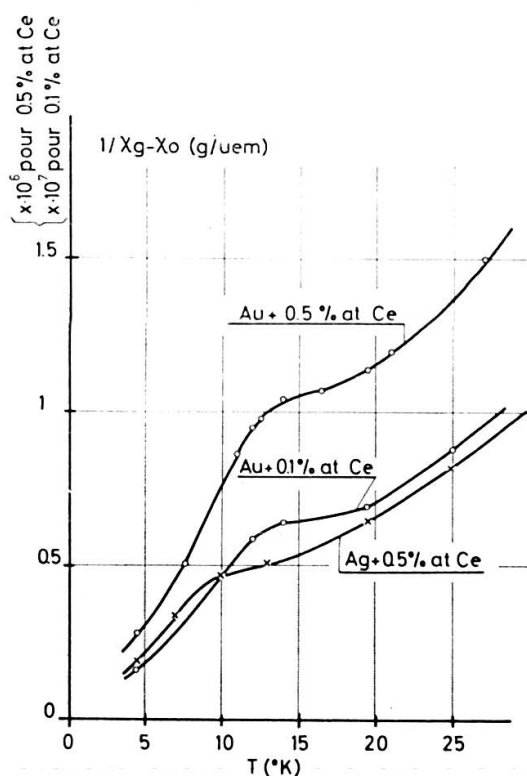


FIG. V.2

V.2. Pr ET Nd DANS Au

Les mesures des échantillons Au + 0,1% Pr et Au + 0,1% Nd sont illustrées dans la figure V.2. Les moments effectifs paramagnétiques calculés sont voisins, compte tenu des erreurs possibles sur la concentration des alliages, de la valeur théorique d'environ $3,6 \mu_B$ calculée pour les ions libres Pr^{3+} et Nd^{3+} . A basse température les légères déviations par rapport à la loi de Curie sont du même genre que celles observées par Sugawara pour le Pr (V.13) et pour le Nd (V.3) dilués dans le La, et expliquées par des effets de champ cristallin.

V.3. Eu ET Gd DANS Ag ET Au

Les moments effectifs atteignant $8 \mu_B$ déduits des mesures de susceptibilité paramagnétique montrent qu'effectivement les ions Eu dilués dans l'Ag et l'Au se comportent comme des ions Gd^{3+} , et doivent donc se présenter sous la forme Eu^{2+}

dans l'état bivalent. Une comparaison détaillée entre les manifestations de l'Eu et du Gd n'est pas possible à cause des difficultés de contrôler la concentration exacte des échantillons. RIDER et al. (V.4) ont en effet montré que la solubilité du Gd dans l'Au n'excède pas 0,5%, comme c'est le cas d'ailleurs pour toutes les T.R. légères à gauche du Gd. BIJVOET et al. (V.5) sont arrivés aux mêmes conclusions en ce qui concerne le Gd dans l'Ag. Aucune information au sujet de la solubilité de l'Eu dans les métaux nobles n'a été trouvée dans ces références. D'après nos mesures magnétiques et les résultats de thermoélectricité de GAINON (V.7), il semble que l'Eu se dilue aussi bien que le Gd dans Ag et Au. Mais l'Eu métallique s'oxyde terriblement sous atmosphère normale, et dans la préparation des spécimens, SIERRO (V.7) a dû prendre toutes les précautions pour éviter l'oxydation de l'Eu. Ces difficultés d'ordre métallurgique sont certainement la cause par exemple de la différence observée entre les mesures d'échantillons Au + 0,1% Gd et Au + 0,1% Eu, illustrées dans la figure V.3: le calcul fournit $p_{Gd} \cong 6,6 \mu_B$ et $p_{Eu} \cong 7,7 \mu_B$, alors que la valeur théorique attendue est $p_{eff} = 7,94 \mu_B$. La mesure d'un autre échantillon Ag + 0,5% Gd a donné $p_{Gd} \cong 7,5 \mu_B$. L'analogie entre le comportement de Eu dans Au et Ag est plus évidente. La figure V.4 représente les résultats de mesures de susceptibilité de 0,5% Eu dilué dans Ag et Au. Le calcul permet d'estimer une valeur commune de $p_{Eu} \cong 7,65 \mu_B$.

Si les mesures de susceptibilité paramagnétique ne permettent pas de pousser plus loin la comparaison entre Eu et Gd, il n'en est pas de même des mesures d'aimantation à basse température. Les isothermes d'aimantations entre 4,5 et 10° K permettent en effet d'estimer par la méthode H/σ (σ^2) un point de Curie ferromagnétique commun $\theta_f = (6,5 \pm 1)^\circ$ K pour tous les alliages contenant de l'Eu (Au+0,1 et 0,5% Eu et Ag+0,5% Eu), alors que les échantillons contenant du Gd (Au+0,1% Gd et Ag+0,5% Gd) ne sont pas ferromagnétiques au-dessus de 4,5° K. D'ailleurs les mesures paramagnétiques d'échantillons contenant du Gd peuvent se représenter par une belle loi de Curie, alors que celles concernant l'Eu donnent des lois de Curie-Weiss avec θ positifs.

V.4. Yb DANS Ag ET Au

Nous avons vu les cas Ce et Eu, qui à l'état dilué semblent présenter pour le Ce, et présentent pour l'Eu, les anomalies de valence déjà relevées dans les métaux purs, par rapport à l'état trivalent qui caractérise les T.R. « normales » de la série 4f. Selon (V.10) la dernière de ce groupe de trois T.R. « anormales » est l'Yb. A l'état métallique l'Yb pur, sous pression ordinaire, n'est pas magnétique: les mesures de susceptibilité de LOCK (IV.5) montrent qu'au moins 99,5% des atomes sont bivalents, et les mesures RMN de GOSSARD et al. (V.14) ont indiqué un déplacement de Knight

indépendant de la température. Yb se comporte donc comme un métal avec deux électrons de conduction et une couche 4*f* pratiquement pleine. Une fois de plus, comme dans le cas de toutes les T.R. anormales, la position de l'état virtuel 4*f* très proche du niveau de Fermi de la bande de conduction, est responsable de ces anomalies. Dilué dans l'Ag et l'Au, l'Yb fournit un exemple frappant de l'instabilité de sa valence. Les travaux de RIDER (V.4) montrent la solubilité étonnamment bonne

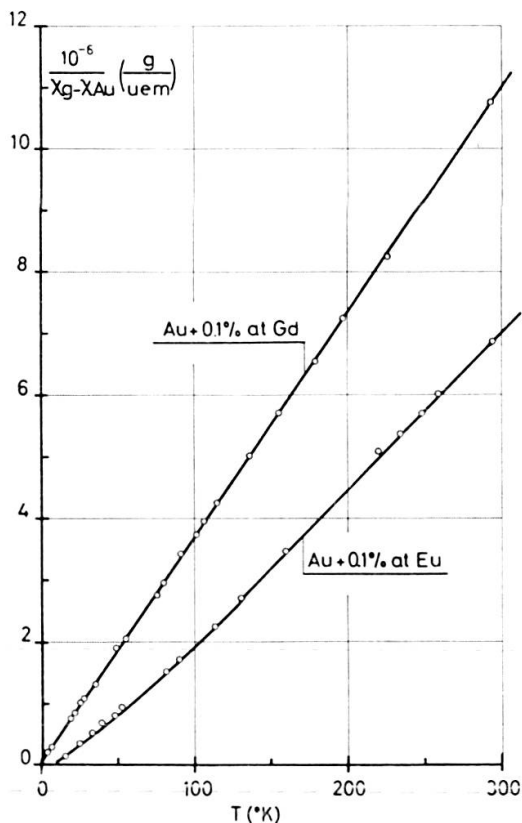


FIG. V.3

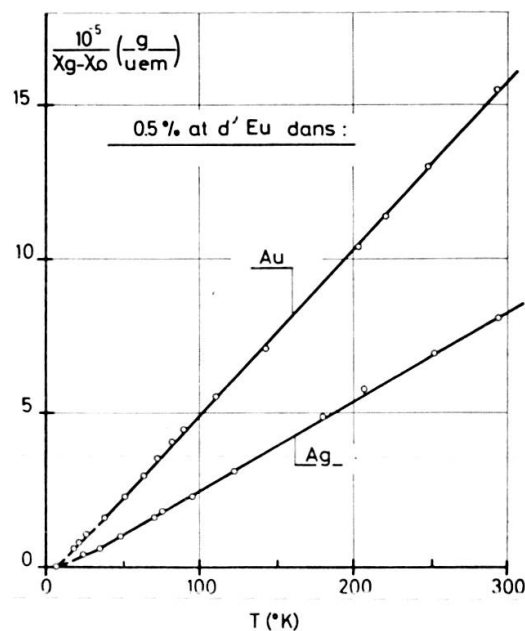


FIG. V.4

de l'Yb dans l'Au, solubilité attribuée à l'état trivalent de Yb dans Au. Les mesures de BIJVOET (V.5) de résistivité de l'Yb dans l'Ag laissent au contraire supposer que Yb est bivalent dans Ag.

Nos mesures de susceptibilité ont confirmé les états Yb^{3+} dans Au et Yb^{2+} dans Ag (V.7). Dans l'Au, $p_{Yb} = (4,3 \pm 0,2) \mu_B$ en accord avec le moment théorique de Yb^{3+} $p = 4,54 \mu_B$. Dans l'Ag, Yb a une faible susceptibilité indépendante de la température au-dessus de $100^\circ K$; le faible paramagnétisme pour $T < 100^\circ K$ peut être attribué à des impuretés parasites dans les alliages (d'autres T.R. spécialement) ou éventuellement à environ 2% d'ions Yb^{3+} .

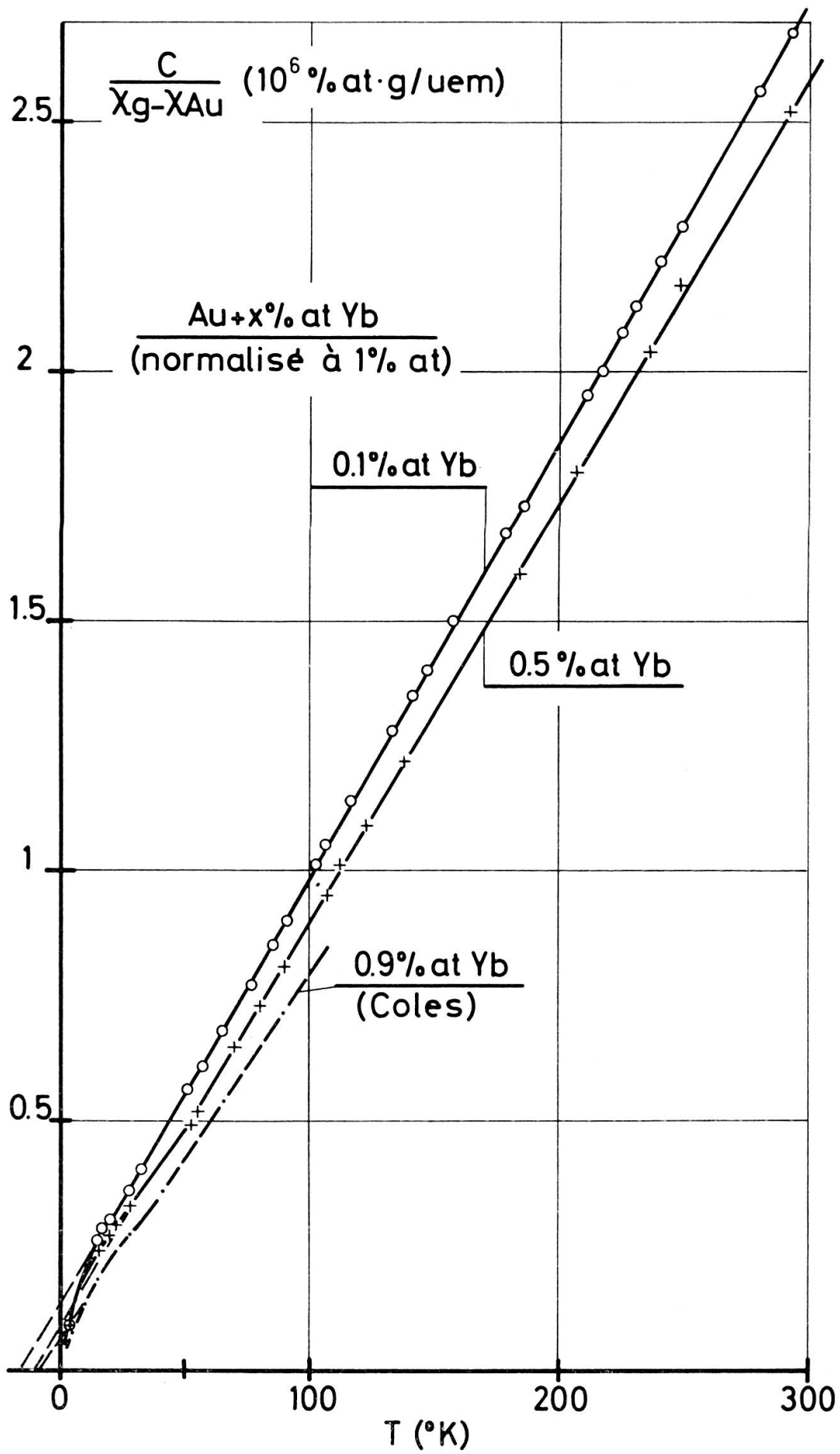


FIG. V.5

La présence de ces états Yb^{3+} dans Au et Yb^{2+} dans Ag est corroborée par des mesures de RPE de HIRST et al. (V.6)*: la résonance de l'Yb est observée dans l'Au, mais non dans l'Ag. Ces auteurs interprètent également les anomalies de susceptibilité à basse température du Au + Yb à l'aide d'effets de champ cristallin. Sur la figure V.5 nous avons reporté nos résultats de susceptibilité pour deux échantillons

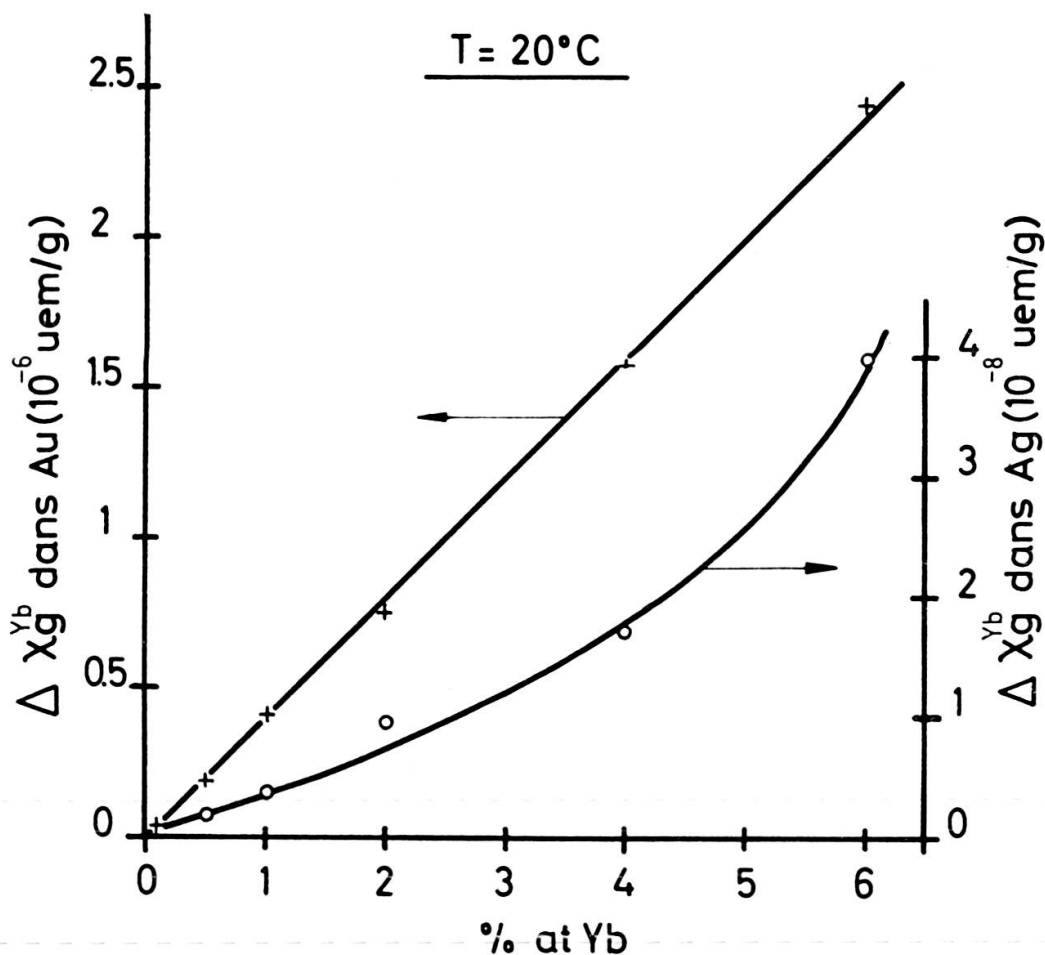


FIG. V.6

$$\Delta\chi_g^{Yb} = \chi_g^{tot} - (1-x)\chi_g^{hôte}$$

(+): Yb dans Au $\chi_g^{Au} = -0,142 \cdot 10^{-6} \text{ uém/g}$

(o): Yb dans Ag $\chi_g^{Ag} = -0,179 \cdot 10^{-6} \text{ uém/g}$

Au + 0,1% Yb et Au + 0,5% Yb en même temps que les mesures de (V.6) sur un spécimen Au + 0,9% Yb (toutes les mesures sont normalisées pour une concentration de 1% Yb). On remarque que le comportement anormal à basse température se retrouve d'une manière semblable pour les trois concentrations. Le point d'inflexion à environ 30° K dans l'allure de $c/\chi_g - \chi_{Au}$ est certainement dû à des effets du champ

* La valence différente de Yb dans Ag et Au se manifeste également sur les résultats de thermoélectricité de GAINON (VI.7).

cristallin comme l'ont montré Hirst et al. (V.6), mais les déviations à la loi de Curie-Weiss à plus basse température peuvent très bien illustrer un effet Kondo sur l'Yb. Une température de Kondo d'environ 15°K est alors suggérée par la température de Curie-Weiss négative θ de l'alliage le plus dilué; il est probable que la légère diminution de θ , en valeur absolue, pour les concentrations supérieures en Yb soit due à des interactions Yb-Yb.

La figure V.6 illustre les mesures de susceptibilité concernant l'Yb dilué dans l'Au et l'Ag à température ambiante ($T \cong 20^\circ \text{C}$). La dépendance linéaire de χ_g^{Yb} dans l'Au en fonction de la concentration confirme la bonne solubilité de l'Yb dans l'Au jusqu'à une concentration d'au moins 6%; (V.4) a donné comme limite de solubilité 7% Yb dans l'Au. Rappelons que les mesures de susceptibilité en fonction de la température pour les concentrations jusqu'à 1% fournissent un moment effectif d'environ $4,4 \mu_B$ en bon accord avec le moment théorique paramagnétique de l'Yb³⁺. La susceptibilité de l'Yb dans Ag est très faible, à cause de l'état bivalent non magnétique dans lequel se trouve l'Yb et la dépendance aléatoire de la susceptibilité en fonction de la concentration en Yb montre bien la mauvaise solubilité de l'Yb dans l'Ag, en accord avec les mesures de résistivité de Bijvoet (V.5). Des analyses à la microsonde de TREYVAUD ont confirmé ces faits concernant la solubilité de Yb (V.15): Yb se dilue bien dans les spécimens d'Au, mais reste à la surface des échantillons à base d'Ag pour les concentrations d'Yb supérieures à quelque 0,1%.

Des mesures préliminaires sur Yb en solution dans les alliages Au-Ag s'annoncent pleines d'intérêt (V.15). L'effet Kondo suspecté dans Au se manifeste d'une façon plus évidente dans les alliages. Les énergies de Fermi dans l'Ag et dans l'Au sont distantes de quelques dixièmes d'eV seulement, environ 0,3 eV. L'effet Kondo étant lié à la position de l'état lié virtuel de Friedel par rapport à l'énergie de Fermi de la bande de conduction du métal hôte, on peut prévoir pour l'Yb une largeur de l'état virtuel 4f d'environ 5 centièmes d'eV, en bon accord avec l'estimation de COQLIN et BLANDIN (V.10).

VI. Cr ET Mo DILUES DANS Pd

Depuis les mesures magnétiques de GERSTENBERG (VI.1), les alliages dilués à base de Pd ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Actuellement le Pd tient bien sa place parmi les métaux-vedettes et l'intérêt, aussi bien théorique qu'expérimental, pour cet élément 4d et ses alliages avec les autres métaux de transition ne semble pas devoir faiblir. En témoignent les publications récentes effectuées au sujet du Pd « pur » ou de ses alliages Rh-Pd-Ag, Pd-Fe, Pd-Ni, etc...

Nous présentons ici des résultats de susceptibilité magnétique que nous avons obtenus dans des échantillons de Pd contenant moins de 2% de Cr, Mo et W (3 éléments de transition de la colonne VIA).

VI.1. FAITS EXPÉRIMENTAUX ACQUIS

Dans cette partie nous allons rappeler des résultats concernant le système *Pd-Cr* connus avant nos propres mesures, et mentionner quelques résultats récents publiés pendant nos expériences.

GERSTENBERG (VI.1) a mesuré la susceptibilité magnétique de Pd + 1 et 3% de Cr, Mo et W. Le fait essentiel de ces résultats, ainsi que de résultats sur d'autres éléments de transition dilués dans le Pd, est que les susceptibilités mesurées à température ordinaire, par exemple, se reportent assez bien sur une courbe unique en fonction de $c.Z$, produit de la concentration atomique des impuretés c et du nombre Z d'électrons dans les couches extérieures non remplies des éléments de transition dissous, à l'exception des résultats concernant le Cr et le Re. Par exemple 1% Mo ou W ($c=1$ et $Z=6$) abaisse la susceptibilité du Pd de la même quantité que 6% Ag ($c=6$ et $Z=1$), alors que pour placer les susceptibilités de Pd + Cr sur la courbe $\chi(c.Z)$ Gerstenberg a dû supposer $Z_{Cr} \cong 3$! Donnant suite à l'hypothèse de BATES (VI.2), Gerstenberg rend ces Z électrons responsables du remplissage des trous de la bande $4d$ du Pd, et ainsi de la diminution de susceptibilité.

BURGER (VI.3) a également mesuré la susceptibilité d'alliages dilués *Pd-Cr*, et de ces mêmes alliages hydrogénés à saturation; c'est-à-dire que dans ce dernier cas ce sont les électrons de l'hydrogène qui sont supposés remplir les trous $4d$ du Pd et que la susceptibilité mesurée est celle due aux moments magnétiques du Cr dilués dans une matrice magnétiquement neutre. Burger a ainsi trouvé un moment effectif paramagnétique d'environ $4,7 \mu_B$ par atome de Cr dans PdH, et du même ordre de grandeur dans les alliages non hydrogénés.

SCHWALLER et WUCHER (VI.4) ont mesuré la résistance électrique des alliages *Pd-Cr*, et trouvé des minima de résistivité à 23, 33 et 53° K pour 1, 2 et 4% Cr respectivement. Ainsi l'effet Kondo se manifeste dans des alliages à base de Pd aux propriétés magnétiques pourtant si complexes: d'après Gerstenberg (VI.1) le Cr ne semble pas avoir de moment localisé dans Pd, et ses électrons de valence remplissent la bande $4d$ du Pd (ou plutôt une partie de ses électrons car $Z_{Cr} \cong 3$ au lieu de 6!), comme ceux d'autres éléments de transition non magnétiques; d'après Burger (VI.3) au contraire le Cr a un moment localisé aussi bien dans Pd pur que dans Pd-H.

Les mesures magnétiques de Gerstenberg et Burger ont été effectuées à des températures supérieures à 77° K. Nous avons ainsi pensé pouvoir clarifier la situation dans le *Pd-Cr* par des mesures à plus basse température, dans le domaine de l'hélium liquide. Comme nous le verrons, les résultats de susceptibilité du *Pd-Cr* ne se laissent pas facilement interpréter, et un effet Kondo ne peut pas s'extirper sans équivoque...

GAINON et SIERRO (VI.5) ont pourtant mesuré dans *Pd-Cr* une puissance thermoélectrique positive et géante à basse température, avec un maximum à environ 30° K, ce qui peut également être une manifestation d'un effet Kondo.

Pour compléter l'éventail des résultats expérimentaux HEINIGER (VI.6) a aussi mesuré la chaleur spécifique à basse température de deux échantillons Pd + 0,1 et 1 % Cr.

Malgré la diversité de ces faits expérimentaux [on peut ajouter un bruit de coulisses (VI.7) laissant supposer que Pd-Cr devient faiblement ferromagnétique pour des concentrations de Cr d'environ 30 %] la situation semble délicate dans le Pd-Cr, et les résultats magnétiques ne sont pas aisés à analyser.

Très récemment STAR et al. (VI.8) ont rendu publics quelques résultats préliminaires de résistivité, susceptibilité et chaleur spécifique sur des alliages dilués Pd-Cr également, et ont tenté de les interpréter avec une théorie de compensation de spin magnétique (version NAGAOKA de l'effet KONDO).

VI.2. NOS MESURES

VI.2.1. Pd « pur » : Avant d'étudier les alliages Pd + Cr, Mo et W, nous avons mesuré un échantillon de Pd « pur » préparé au four à arc (dans les mêmes conditions que les alliages Pd + éléments VIA) avec du Pd Engelhard de pureté 5N, livré sous forme « spongieuse ». Comme déjà signalé dans la table II.2, les mesures à températures ordinaires ($T = 20^\circ \text{C}$) sont en très bon accord avec les résultats de MANUEL et St. QUINTON (VI.9), après correction pour les impuretés ferromagnétiques parasites (voir la partie II.2.3e). Mais à basses températures nos mesures divergent passablement des mesures de Manuel, malgré les corrections pour les impuretés paramagnétiques parasites. Il n'est pas inutile de rappeler ici le moment « géant » d'environ $10 \mu_B$ par atome de Fe en solution dans Pd; pour $T > 20^\circ \text{K}$ on peut facilement corriger une contribution en loi de Curie; pour $T < 20^\circ \text{K}$ il faut tenir compte de la saturation paramagnétique du moment localisé parasite et appliquer une fonction de Brillouin.

Ultérieurement, pendant nos mesures d'alliages de Pd + Cr et Mo, nous avons appris l'importance d'effets métallurgiques, autres que les effets bien connus d'impuretés parasites, sur les susceptibilités mesurées pour des métaux. Deux facteurs métallurgiques peuvent notamment entrer en considération: le traitement mécanique (par exemple le travail à froid du lingot pour en tirer un spécimen de forme spéciale: dans notre cas le laminage et le meulage pour obtenir une sphère) et le traitement thermique (dans notre cas la trempe du lingot en fusion qui se produit quand on coupe l'arc et que le métal se refroidit en quelques secondes dans le creuset de cuivre).

Le travail à froid ne semble pas affecter d'une manière sensible la susceptibilité du Pd. Des recherches dans ce sens ont été effectuées par exemple sur des alliages Ag-Pd (VI.10) et sur du Pt (VI.11).

La trempe au contraire altère la susceptibilité du Pt. DEKHTYAR (VI.11) a observé des effets $\Delta\chi$ (différence entre les susceptibilités mesurées pour un échantillon

trempe à partir d'une température T_i et pour le même échantillon refroidi lentement) dépendant de T_i . Pour un échantillon de Pt $\Delta\chi/\chi$ varie entre 0 et 3% pour des températures de trempe entre 1500 et 1800° C. Dekhtyar explique cet effet en admettant que la trempe depuis des températures élevées crée des lacunes dans le réseau cristallin; et ainsi l'absence d'ions positifs en certains sites se manifeste par un excès de charges négatives qui élève la susceptibilité.

Nous avons donc recuit sous vide à 950° C pendant 75 minutes notre échantillon Pd 5N et de nouvelles mesures ont effectivement montré une diminution très sensible

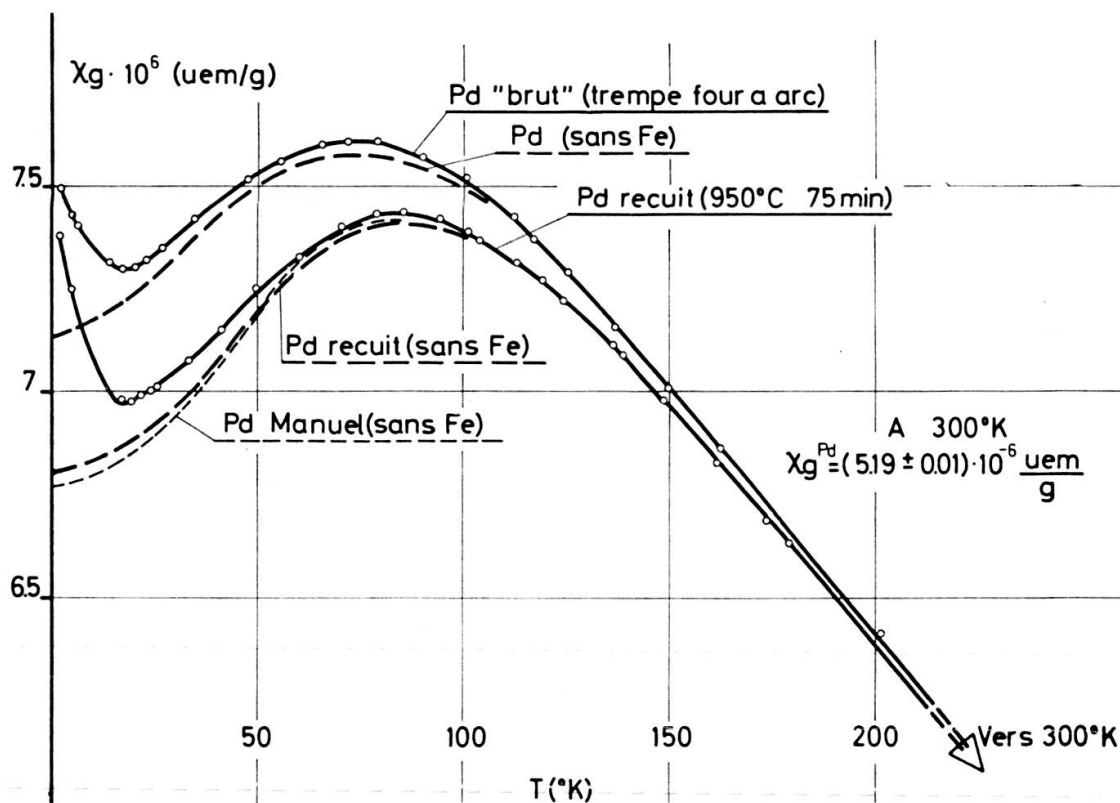


FIG. VI.1

à basse température de sa susceptibilité. Comme le signale Dekhtyar, un tel recuit semble suffisant pour une recristallisation complète du métal et une élimination des lacunes et contraintes survenues au cours d'une trempe.

La susceptibilité $\chi(T)$ mesurée pour Pd recuit et corrigée des effets d'impuretés parasites, est en parfait accord avec les résultats de Manuel, comme on peut le constater sur la figure VI.1. On peut donc insister sur l'importance du traitement thermique subi par l'échantillon et son influence sur les résultats de susceptibilité, spécialement dans le cas d'un métal aussi paramagnétique que Pd. Mais, si un recuit semble éliminer les effets de la trempe, inévitable après fusion au four à arc, il peut néanmoins, effectué dans de mauvaises conditions, causer d'autres effets tels que la pollution du spécimen par des impuretés parasites supplémentaires ou par de

l'hydrogène..., effets importants dans le cas du Pd. En notant avec satisfaction la coïncidence de nos mesures avec celles de Manuel (mesures également corrigées pour les impuretés de Fe sur un échantillon de Pd également recuit) nous pouvons mentionner le fait suivant concernant les corrections pour impuretés: dans l'échantillon Pd « brut » (trempé au four à arc et travaillé à froid) nous pouvons estimer à 12 ppm Fe (1 ppm = 1 atome de Fe pour 10^6 atomes de Pd) la quantité de Fe dissous dans Pd et exhibant un moment « géant » (Fe PARAMagnétique) et à 6 ppm la quantité de Fe aggloméré en petits domaines (Fe FERROmagnétique); dans l'échantillon recuit nous estimons 17 ppm de « Fe PARA » et 3 ppm de « Fe FERRO ». Ainsi la quantité de « Fe FERRO » ayant passé en solution dans Pd au cours du recuit se manifeste sous forme de « Fe PARA » d'une manière plus ou moins quantitativement contrôlable. A ce propos on peut signaler un autre travail de DEKHTYAR (VI.12) montrant que la trempe de spécimens Pd-Fe en augmente la susceptibilité. Le fait que l'accord mentionné plus haut entre le nombre de ppm (Fe PARA + Fe FERRO) pour les échantillons trempé et recuit de Pd est obtenu avec un moment effectif paramagnétique de $10 \mu_B$ par atome de Fe dans Pd [MANUEL et St QUINTON (VI.9) ont utilisé $9 \mu_B$, et chez GEBALLE et al. (VII.12) on trouve $10,5 \mu_B$ environ], laisse supposer que l'effet observé par Dekhtyar dans Pd-Fe est plutôt dû à une augmentation de susceptibilité de la matrice Pd due à la trempe, qu'à une augmentation du moment effectif du Fe dans l'hôte Pd trempé.

On remarque également sur la figure VI.1 que le maximum à 85°K de $\chi(T)$ du Pd est déplacé vers 70 à 75°K pour l'échantillon « trempé ». Il semble que les contraintes à l'intérieur du Pd causées par la trempe altèrent la structure de bande des électrons $4d$ du Pd, de la même façon que l'adjonction de quelques 0,2 à 0,3 % Rh dans Pd. La complexité de l'allure de la courbe de densité d'états de la bande d du Pd est notoire, voir par exemple (VI.13), spécialement au voisinage du niveau de Fermi. Dans les métaux de grande susceptibilité la relation entre la susceptibilité magnétique χ et le module de cisaillement G a été mise en évidence récemment par des mesures de vitesse ultra-sonore dans des alliages Rh-Pd-Ag [voir par exemple M. PETER, Actes de la société helvétique des sciences naturelles, p. 26 (1966)]. La structure de bande de cette série d'alliages n'est pas connue en détail, mais l'on peut supposer que des poches de trous sont situées sur les faces carrées de la zone de Brillouin de ces structures c.f.c. à base de Pd. Si une déformation est appliquée par cisaillement (ce qui se produit certainement en trempant un spécimen depuis une température suffisamment élevée) un transfert d'électrons, ou plutôt de trous s'effectue entre les différentes poches: le cisaillement élève par exemple l'énergie d'une paire de poches d'une quantité γE_0 (E_0 est le potentiel de déformation) et abaisse conséquemment l'énergie des deux autres paires vers lesquelles les trous sont transférés. La variation du module de cisaillement est donnée par $\Delta G = -2E_0^2 \chi / g^2 \mu_B^2$. Il n'est donc pas exclu que ce transfert entre poches de trous rendant compte des anomalies de vitesse du son dans les alliages Rh-Pd-Ag en relation avec leur susceptibilité,

puisse également être l'explication de l'augmentation de la susceptibilité du Pd trempé sensible spécialement à basse température. Au cours de la trempe de fortes contraintes produisent des déformations par cisaillement. Le potentiel de déformation est responsable d'un transfert de trous entre les différentes poches, et par suite d'un renforcement du facteur de Stoner sur la susceptibilité.

VI.2.2. *Les alliages Pd + Cr, Mo et W* : La figure VI.2 illustre nos mesures de susceptibilités effectuées entre 1,5 et 300° K sur des échantillons Pd et Pd + 0,1, 0,3, 0,5, 1 et 2% at. de Cr, non recuits. Les cercles représentent les mesures dans un champ appliqué d'environ 14 kOe: mis à part la faible dépendance en $1/H$ de χ_g attribuée aux impuretés ferromagnétiques, aucune autre dépendance du champ n'est détectée au-dessus de 20° K; pour les températures inférieures la saturation des impuretés parasites paramagnétiques se manifeste comme dans le Pd « pur ». Les courbes en pointillé représentent les mesures « corrigées » pour ces contributions paramagnétiques. Les courbes 1(G) et 3(G) sont tirées des mesures de GERSTENBERG (VI.1) pour des alliages Pd + 1 et 3% Cr, et 2(S) et 4(S) des mesures de STAR et al. (VI.8) pour Pd + 2 et 4% Cr.

Sur la figure VI.3 sont résumées les mesures sur nos spécimens, non recuits également, Pd + les mêmes concentrations de Mo. Un échantillon Pd + 1% W a aussi été mesuré: on peut noter que sa susceptibilité « corrigée » des impuretés de Fe est la même que celle de Pd + 1% Mo.

TABLE VI.1: *Le Fe dans nos alliages Pd+Cr, Mo ou W (Essai d'analyse magnétique)*

	Nombre d'atomes de Fe pour 10 ⁶ atomes de Pd	
	contribution PARAMagnétique	contribution FERROmagnétique
Pd 5N Engelhard « brut » (fondu et trempé au four à arc)	12	6
Pd 5N Recuit	17	3
Pd+0,1% Cr	19	6
0,3	43	7
0,5	48	9
0,5 Recuit	51	7
1	18	7
2	17	5
Pd+0,1% Mo	10	5
0,3	40	5
0,5	39	5
0,5 Recuit	43	3
1	15	4
2	15	3
Pd+1% W	55	19
	(Fe dilué)	(Fe en « ilots »)

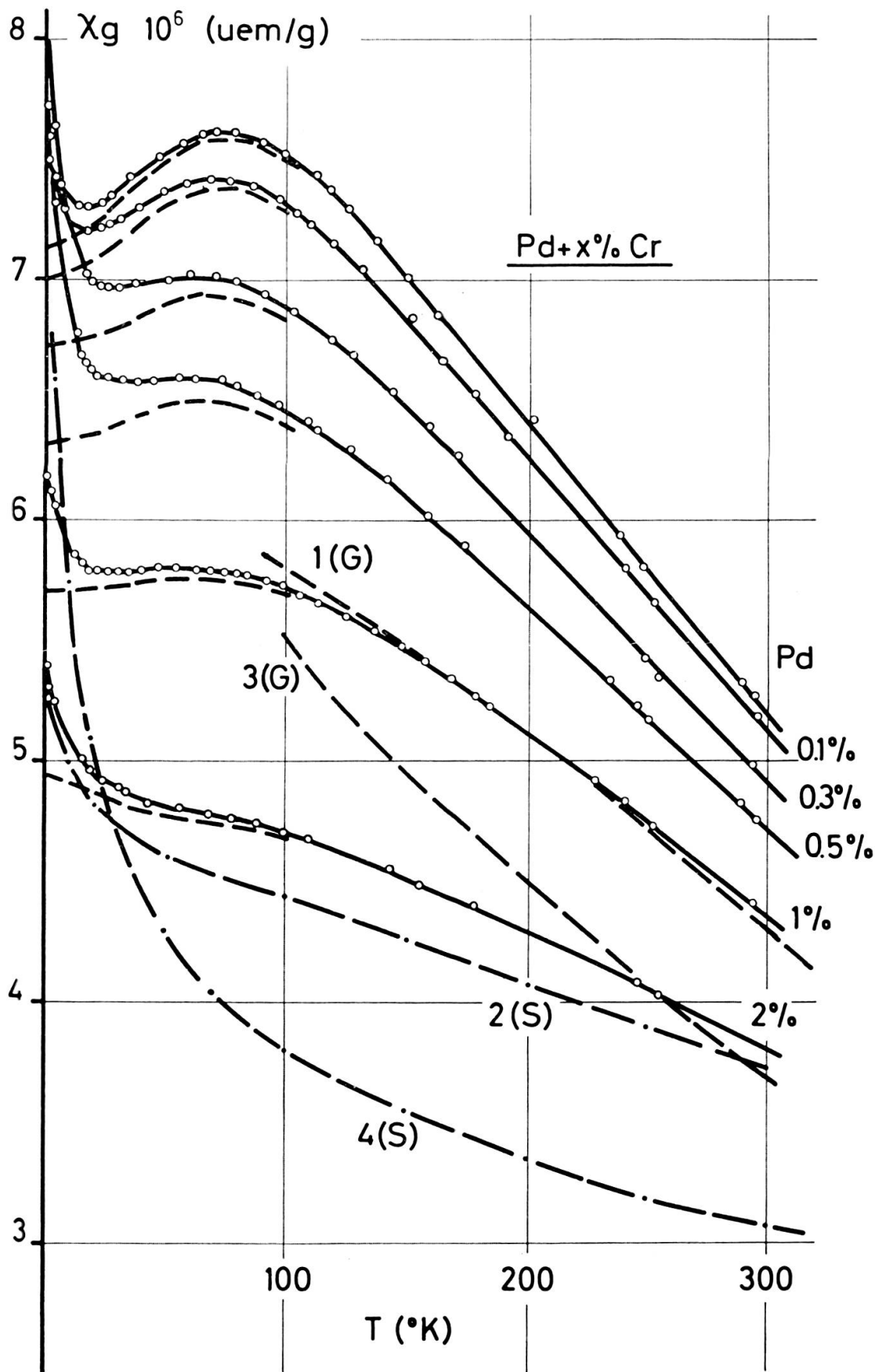


FIG. VI.2

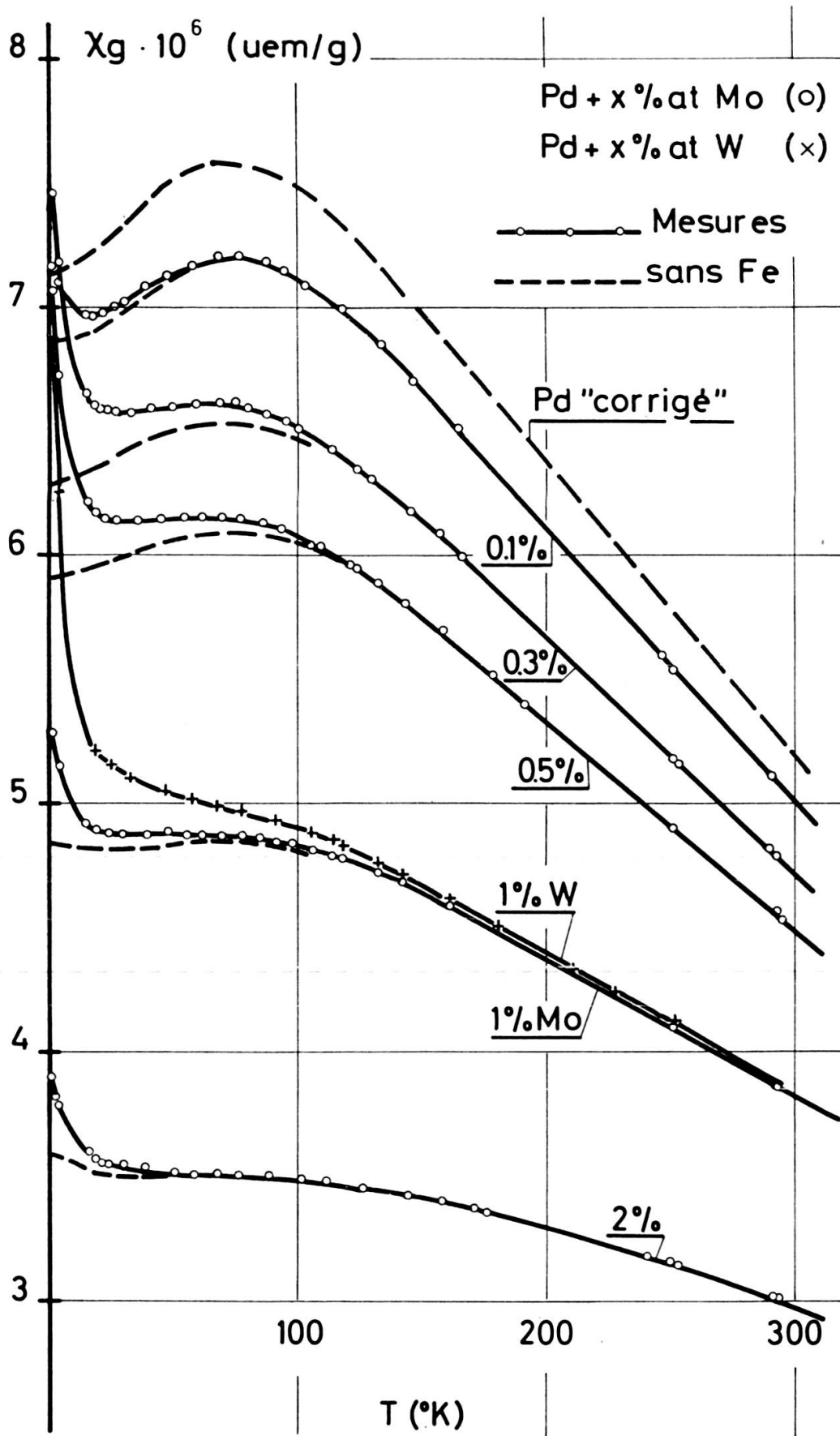


FIG. VI.3

La table VI.1 donne les résultats de nos analyses « par voie magnétique » de tous les échantillons que nous avons mesurés. On peut noter la quantité importante de Fe PARA hypothétiquement détectée dans les alliages contenant 0,3 et 0,5 % de Cr et de Mo: ainsi cette étape de l'interprétation de nos résultats de mesures n'est pas tout à fait satisfaisante. Pour éclaircir la situation des études plus détaillées seraient du plus haut intérêt: par exemple des mesures à très hauts champs [voir FONER*] ou à champs faibles [voir MANUEL*], accompagnées d'analyses chimiques complètes des spécimens.

VI.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS DE MESURES

Le but de l'analyse des résultats concernant les alliages Pd + Cr et Mo est d'obtenir la contribution des impuretés Cr à la susceptibilité totale mesurée pour Pd-Cr. Devant la complexité du problème nous avons opté pour une méthode très simple et spéculative.

Sur la figure VI.4 nous avons tracé plusieurs courbes représentant, pour ces alliages à base de Pd, les susceptibilités (extrapolées des mesures « corrigées ») aux températures 300 et 0° K en fonction des diverses concentrations en Cr, Mo et W.

Les mesures $\chi_g(300^\circ \text{K})$ pour Pd + Mo et W sont en accord avec la courbe $\chi = f(c.Z)$ de GERSTENBERG (VI.1): on peut ainsi admettre que 1 % Mo ou 1 % W abaisse la susceptibilité du Pd de la même façon que 6 % Ag; en partie les électrons de valence remplissent les trous 4*d* du Pd, et ceci proportionnellement au nombre d'électrons extérieurs des couches non remplies. D'une part il est bien connu que Pd_{0,40}Ag_{0,60} est diamagnétique: naïvement 60 électrons de l'Ag sont donc disponibles pour remplir les $40 \times 0,36 \cong 15$ trous de la bande 4*d* du Pd. Les mesures d'effet DeHAAS-vanALPHEN de VUILLEMIN (VI.14) ont montré que le Pd possède 0,36 trous 4*d*, et non 0,6 comme on le pensait auparavant (VI.1). D'autre part, si le Cr a le même effet que le Mo sur la susceptibilité du Pd en ce qui concerne le remplissage de la bande *d*, rien ne l'empêche de se manifester en plus éventuellement par un moment localisé dans le Pd [Comme les mesures entre 80 et 1000° K de BURGER (VI.3) peuvent l'avoir démontré !], ou par une susceptibilité locale quelconque. Et effectivement sur la figure VI.4 nous constatons que *c* % Cr diminue moins $\chi_g(\text{Pd})$ que *c* % Mo. Une explication possible est que $\Delta\chi/c = \chi(\text{Pd}+c\%\text{Cr}) - \chi(\text{Pd}+c\%\text{Mo})$ est une susceptibilité localisée sur les impuretés de Cr.

La figure VI.5 représente les courbes de susceptibilités réciproques pour les alliages contenant 0,3, 0,5, 1 et 2 % Cr obtenues en supposant, comme avancé ci-

* FONER et MANUEL se sont intéressés très récemment au problème des faibles concentrations de Fe diluées ou précipitées dans le Pd « pur » [voir leurs communications, respectivement p. 551 et 961, dans les comptes-rendus de la Conférence Internationale sur le Magnétisme tenue à Boston en 1967 — J. appl. Phys. 39 (1968)].

dessus, que la susceptibilité de la matrice est fournie par les résultats de mesures sur les alliages Pd + 0,3, 0,5, 1 et 2% Mo respectivement. Les différentes courbes ont été normalisées pour une concentration atomique de 1% d'impuretés.

Pour $T > 150^\circ \text{K}$ environ les susceptibilités obéissent approximativement à des lois de Curie-Weiss. On peut constater que le moment paramagnétique effectif par atome de Cr peut s'identifier à environ $4,9 \mu_B$ par comparaison avec la loi de Curie tracée en pointillé et obtenue théoriquement pour 1% d'ions libres Cr^{++} . Mise à

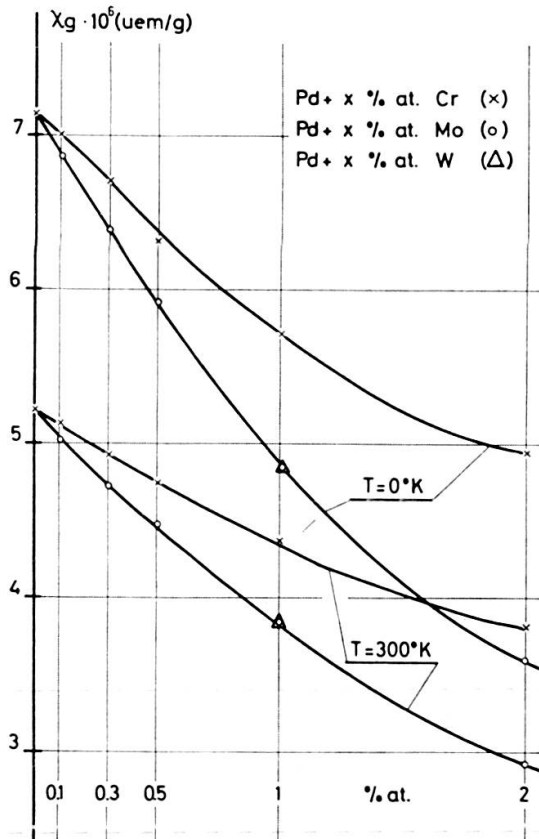


FIG. VI.4

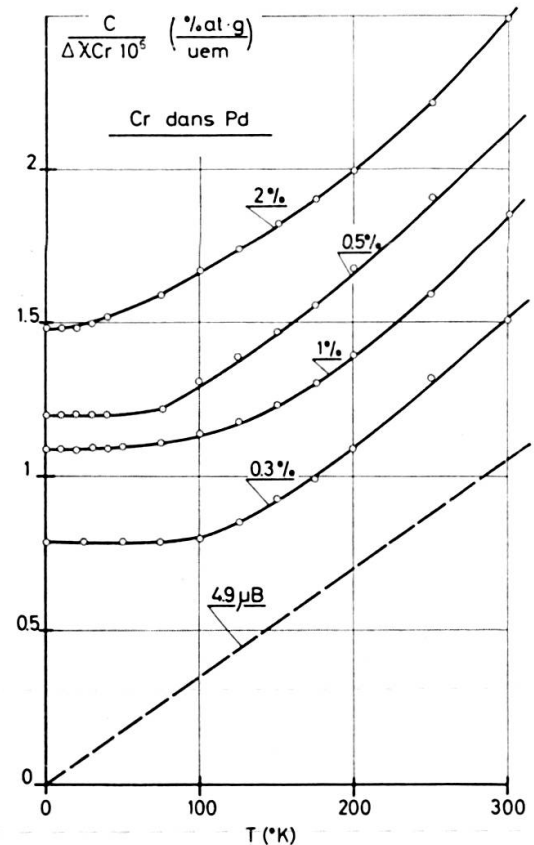


FIG. VI.5

part l'interversion des courbes pour 0,5 et 1% Cr, on peut noter une température de Curie-Weiss négative augmentant avec la concentration en Cr, et indiquant de fortes interactions antiferromagnétiques Cr-Cr.

A basse température l'allure des courbes est difficile à interpréter. La susceptibilité semble atteindre des valeurs constantes bien au-dessus de 0°K (sans montrer par ailleurs des températures de Néel bien définies pour le Cr dilué).

Peut-on interpréter ces résultats de susceptibilités à $T < 100^\circ \text{K}$ à l'aide de l'effet KONDO, et plus spécialement de la compensation de spin de NAGAOKA (VI.8) ?

Ou faut-il plutôt chercher l'explication dans la direction indiquée par MORIYA (VI.15) qui traite du problème des moments géants se manifestant dans les alliages dilués à base de Pd, et suggère et démontre que dans le cas Pd-Cr, il faut s'attendre à

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 $3d$) 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 $3d$, $4d$ et $5d$:

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 $3d$, 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 $4d$ et $5d$. 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 ENGELSBURG (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 façon 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, $3d$ et $4d$ 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 $4d$, 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 $30 \mu_B$ 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 $3d$ 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 $\theta_f = (110 \pm 2)^\circ K$ alors que pour un alliage de même composition nominale, BÖLLING et VOGT (VII.9) trouvent $\theta_f = 83^\circ K$ 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 $300^\circ K$, 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

$$\begin{aligned} & 8 \cdot 10^{-3} \text{ uem/g pour } \text{Ni}_{0,68}\text{Rh}_{0,32}, \\ & 2 \cdot 10^{-3} \quad \gg \quad \gg \quad \text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}, \\ \text{et } & 1 \cdot 10^{-3} \quad \gg \quad \gg \quad \text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38}, \end{aligned}$$

ce qui donne entre 10^{-4} et $10^{-5} \mu_B/\text{atome}$, à comparer avec les estimations de (VII.6) de 10^{-2} à $10^{-3} \mu_B/\text{atome}$ 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 $\text{Ni}_{0,68}\text{Rh}_{0,32}$ (voir figure VII.1) et deux échantillons de composition critique $\text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}$ (voir figure VII.2) et $\text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38}$. La méthode H/σ vs. σ^2 nous a permis d'en déterminer les points de Curie ferromagnétiques:

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

Ces valeurs de θ_f figurent en fonction de la concentration en Rh sur la courbe (a) de la figure VII.7 [les croix (X) 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 $\text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}$. 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 $\theta_f = (19 \pm 1)^\circ \text{ K}$.

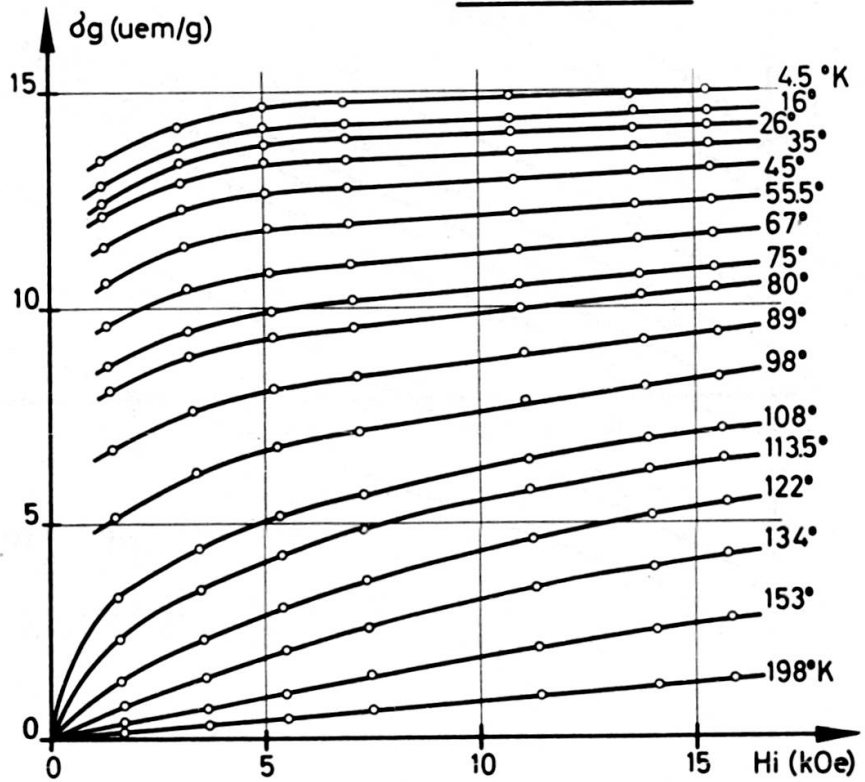


FIG. VII.1

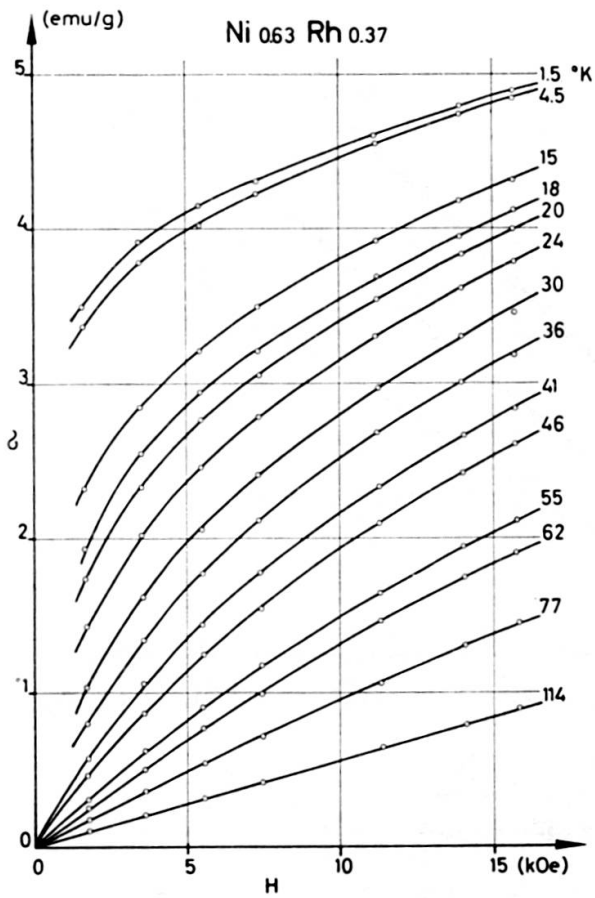


FIG. VII.2.

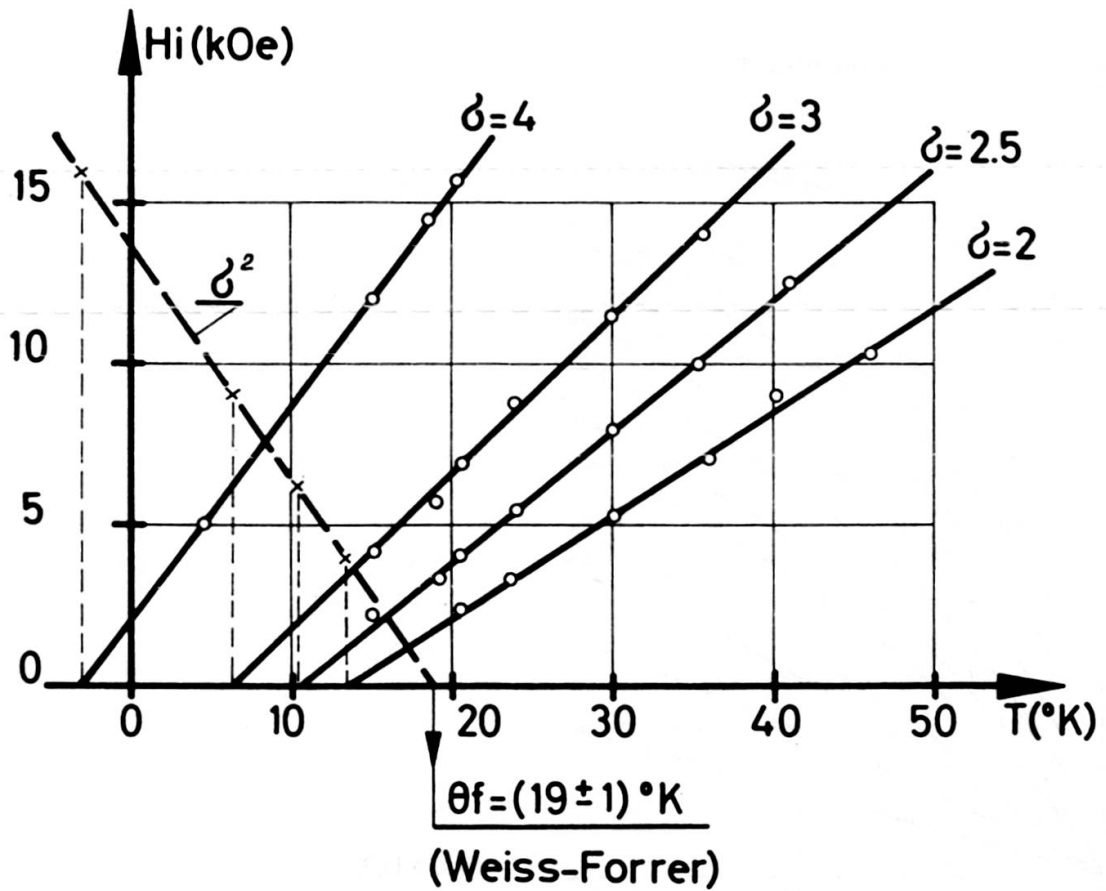
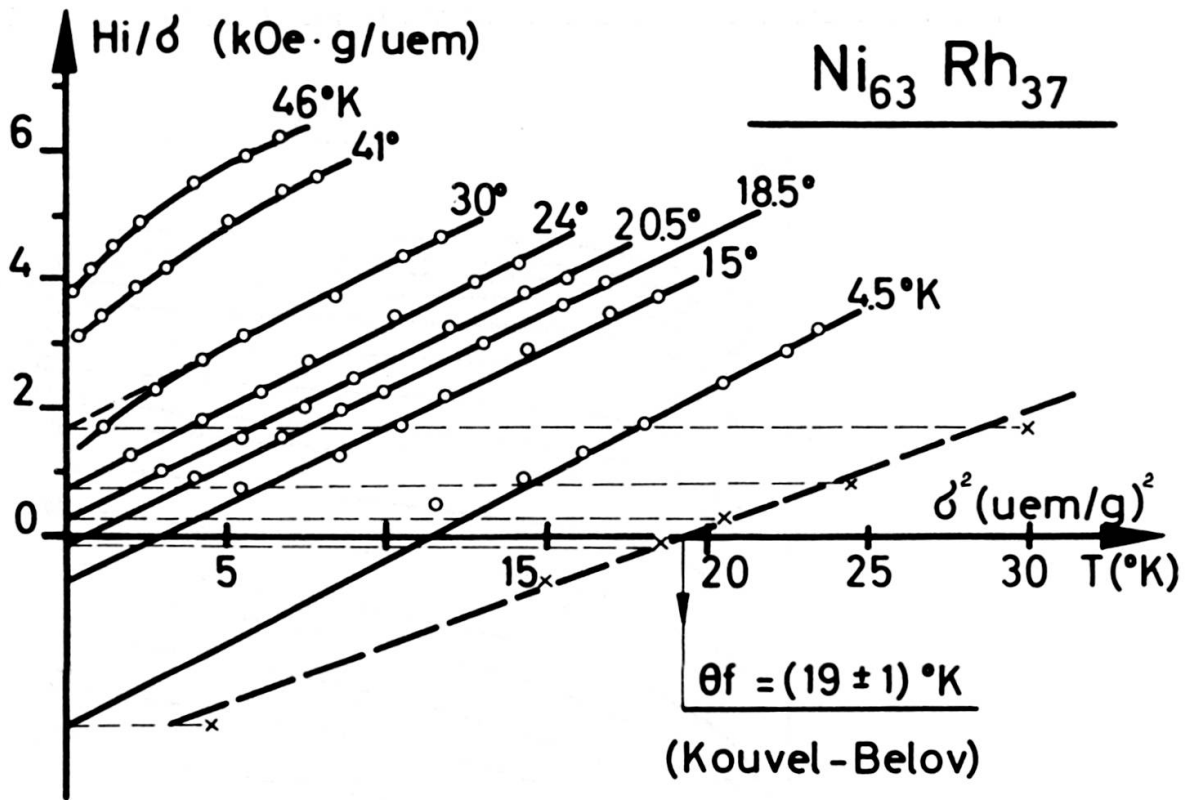


FIG. VII.3a et FIG. VII.3b

On peut faire remarquer que la température de $T \cong 40^\circ \text{K}$ indiquée par (VII.6) comme température d'établissement du ferromagnétisme dans un échantillon $\text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}$ 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'accroît et se déplace vers des températures

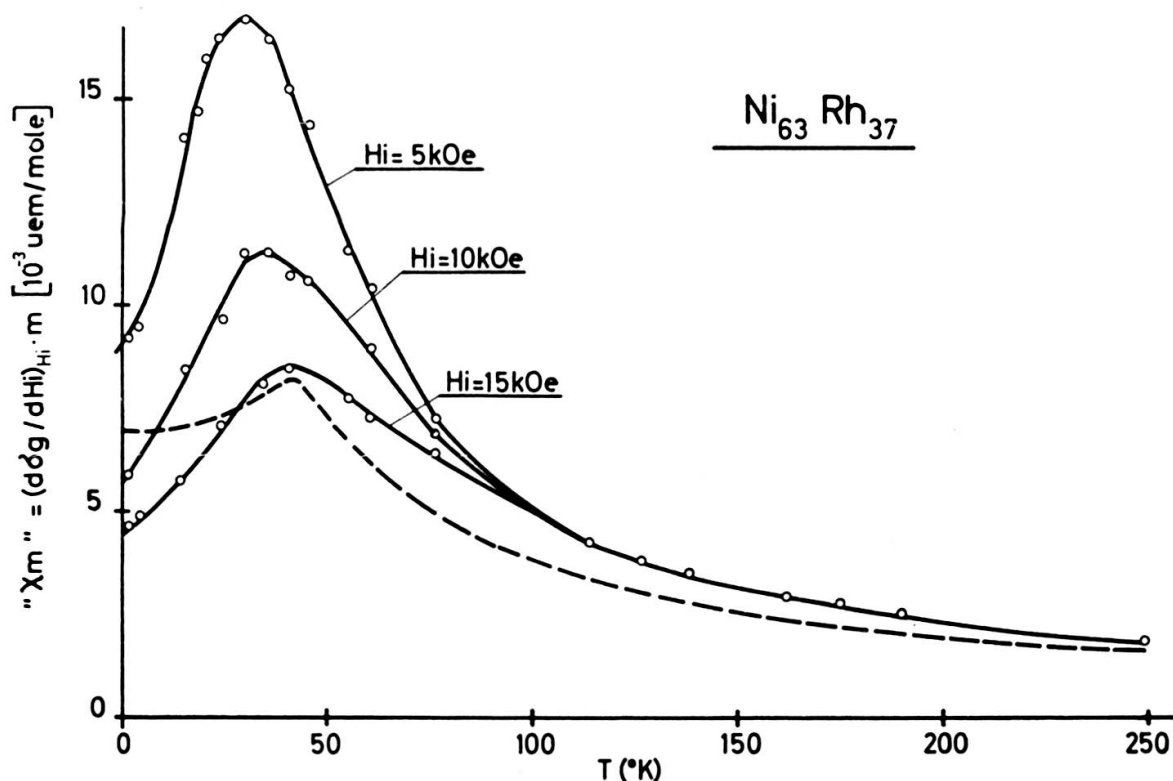


FIG. VII.4

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

inférieures si H_i diminue. Ainsi le point de Curie du $\text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}$ 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-

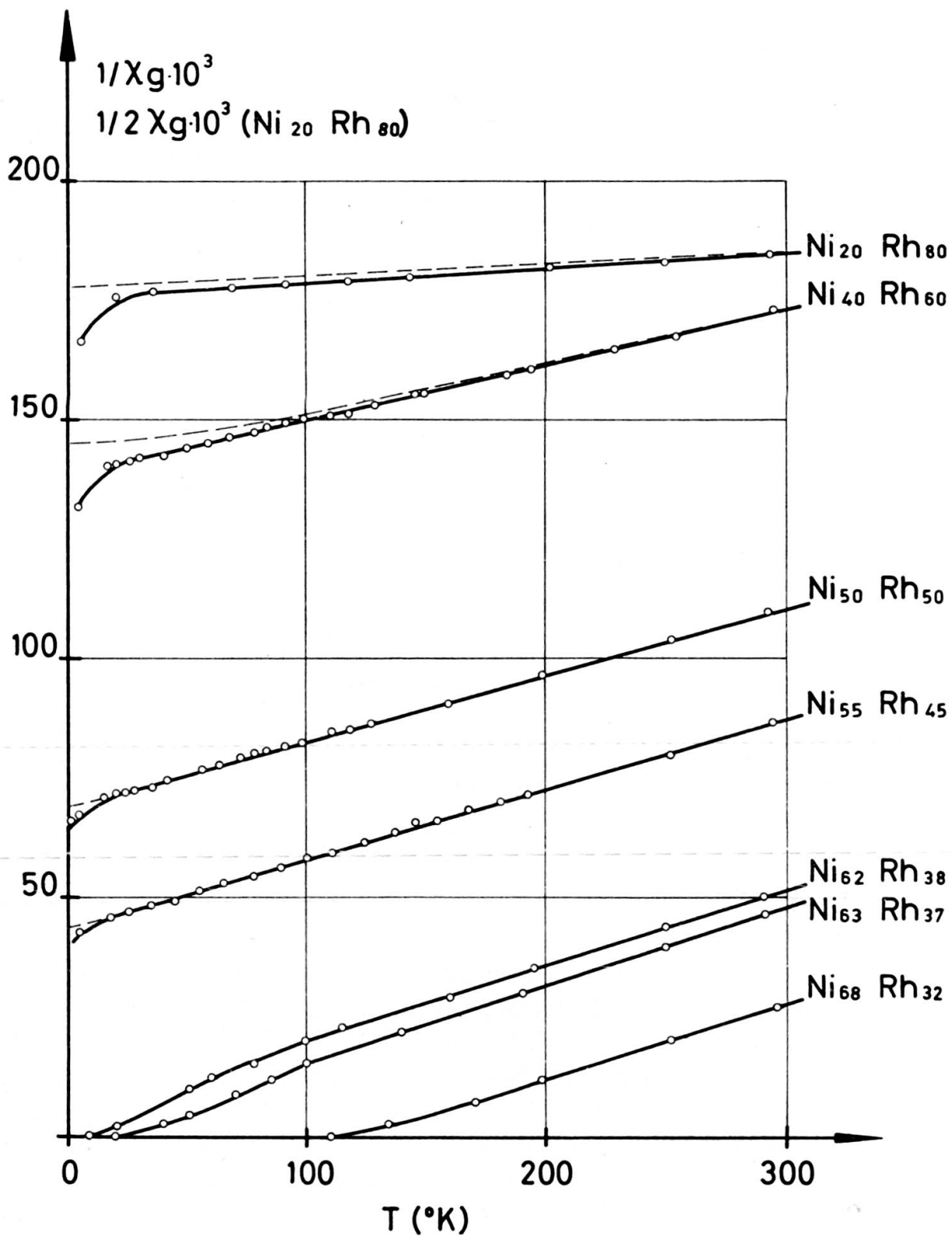


FIG. VII.5

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 $T < 100^\circ \text{K}$, 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 $\text{Ni}_{0,20}\text{Rh}_{0,80}$, $\text{Ni}_{0,40}\text{Rh}_{0,60}$ et $\text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38}$. 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 $\text{Ni}_{0,20}\text{Rh}_{0,80}$ obéit, sauf à très basse température, à une loi de Curie-Weiss avec $\theta \cong -15^\circ \text{K}$, 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 $\text{Ni}_{0,40}\text{Rh}_{0,60}$ on trouve $\theta \cong -5^\circ \text{K}$ et $p_{Fe} = (6,2 \pm 0,1) \mu_B$.

Dilué dans l'hôte de composition critique $\text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38}$, 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 $\text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38}$ 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 $\text{Rh}_{0,1}\text{Pd}_{0,9} + 1\% \text{Fe}$.

- SHALTIEL et al. (IV.10) ont amélioré l'hypothèse, et avec $p_{Fe}(T) = p_{Fe}^0[1 + \alpha\chi_0(T)]$, où p_{Fe}^0 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.

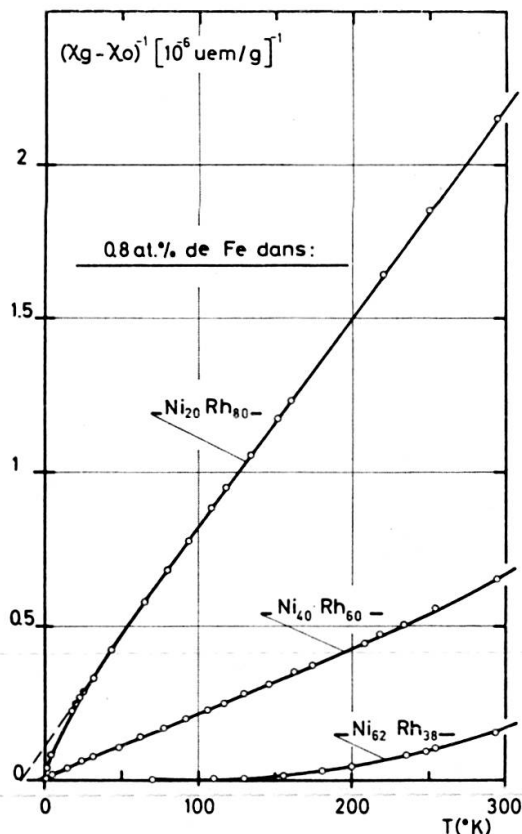


FIG. VII.6

- 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. :

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

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 $\text{Ni}_{0,62}\text{Rh}_{0,38} + 0,8\% \text{ Fe}$, 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_{Fe}^0 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 LaRu₂, 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 $\theta_f \cong 8^\circ \text{ K}$, 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 $12 \mu_B$ cité plus haut, et d'estimer pour le Fe une température de Curie ferromagnétique $\theta_f \cong 70^\circ \text{ K}$. 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 $1,5^\circ \text{ K}$.
- 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 $1,5^\circ \text{ K}$. 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, à température 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,

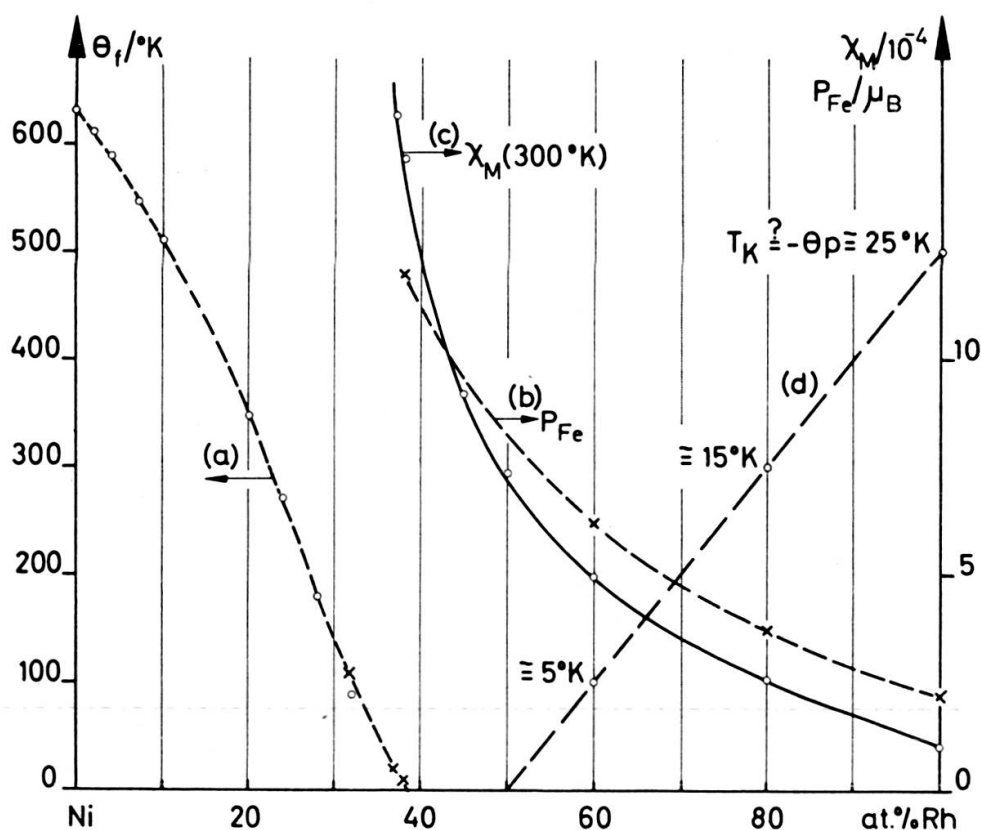


FIG. VII.7

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 $\text{Ni}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$. 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 $T < 8^\circ \text{K}$. 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 façon 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 $\text{Ni}_{0,63}\text{Rh}_{0,37}$ [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 $200 \mu_B$ 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.

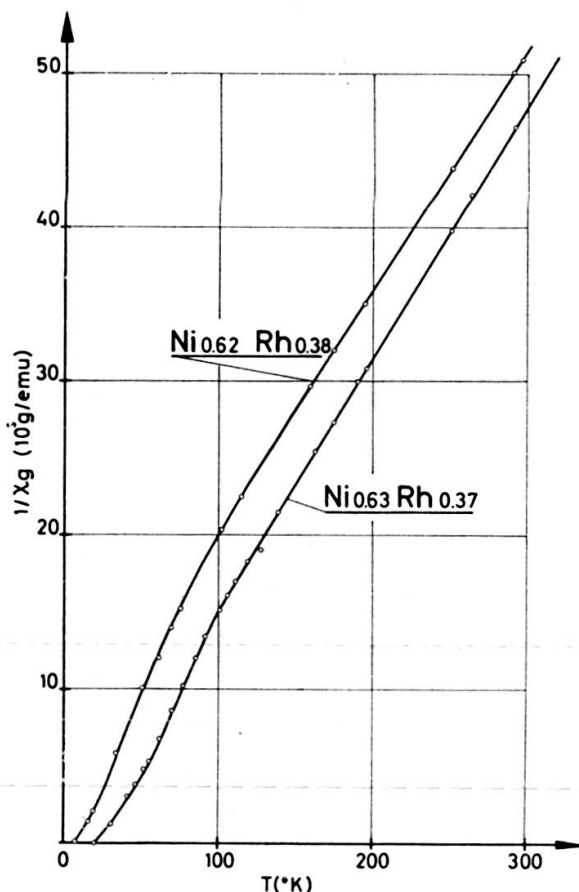


FIG. VII.8

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 LENGART (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 façon (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 \AA^3 . Les impuretés de Gd incluses 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 façon 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 $\text{Ni}_{.40}\text{Rh}_{.60}$ et $\text{Ni}_{.40}\text{Rh}_{.60} + 0,8\% \text{ Fe}$ 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 $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,70} + 0,8\% \text{ Fe}$. 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 $61\% \text{ Ni}$, 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 $44\% \text{ Ni}$ 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 $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$ 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 $\text{Cu} + \text{Fe}$, KNAPP (VII.19) dans $\text{Rh} + \text{Fe}$ et nous-mêmes dans les alliages riches en Rh de $(\text{Ni-Rh}) + \text{Fe}$. Au contraire, $1/(\chi - \chi_0)$ pour $0,8\% \text{ Fe}$ dans $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$ (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 $1,5^\circ \text{ K}$ l'alliage mesuré n'est pas encore ferromagnétique.

Mais les mesures de la figure VII.9 permettent de calculer la valeur semi-géante de $p_{\text{Fe}} = (5,7 \pm 0,2) \mu_B$ du moment effectif paramagnétique du Fe dans $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$. HURD a mesuré $p_{\text{Fe}} \cong 3,7 \mu_B$ dans le Cu pur (VII.29). TOURNIER (VII.30) a mesuré des p_{Fe} d'environ $6 \mu_B$ dans des alliages ferromagnétiques de Ni-Cu. Ainsi grâce à ces mesures dans le Ni-Cu ($p_{\text{Fe}} = 3,7 \mu_B$ dans le Cu pur, $5,7 \mu_B$ dans le $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$, et environ $6 \mu_B$ 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 $3 \mu_B$ dans le Rh pur, p_{Fe} augmente avec la concentration en Ni pour se saturer à environ $12 \mu_B$ dans les alliages ferromagné-

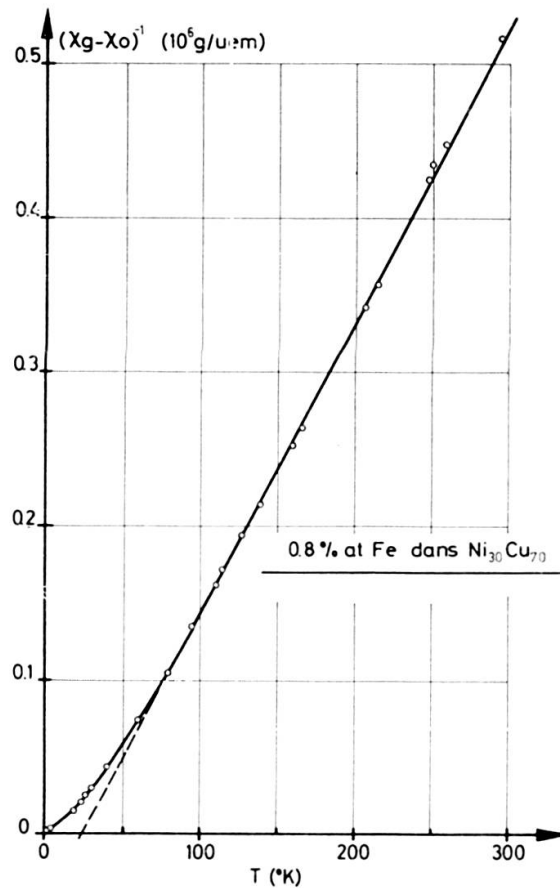


FIG. VII.9

tiques plus riches en Ni. De la même façon 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.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- (I.1) VOGT, E. et M. HOEHL. Landolt-Börnstein, 6. AUFL., Bd. II/9., pages 1-1 à 1-111, *Springer-Verlag* (1962).
- (I.2) BATES, L. F. « Modern Magnetism », *Cambridge Univ. Press* (1951).
- (I.3) FARADAY, M. « Experimental Researches », vol. III, Taylor & Francis (1855).
- (I.4) GOUY, L. G. *Comptes-Rendus* 109, 935 (1889).
 CURIE, P. *Ann. chim. phys.* 5, 289 (1895).
 SUCKSMITH, W. *Phil. Mag.* 8, 158 (1929).
 BOZORTH, R. M., H. J. WILLIAMS et D. E. WALSH, *Phys. Rev.* 103, 572 (1956).
- (I.5) SMITH, D. O. *Rev. Sci. Instr.* 27, 261 (1956).
 ARROT, A. et J. E. GOLDMANN, *Rev. Sci. Instr.* 28, 99 (1957).
 FONER, S. *Rev. Sci. Instr.* 30, 548 (1959).
- (I.6) MCGUIRE, T. R. « Methods of Experimental Physics », vol. 6—Part B—Chapt. 9.1, *Academic Press* (1959).
 ARROT, A. et J. E. GOLDMANN, « Methods of Experimental Physics », vol. 1—Part 9, *Academic Press* (1959).
 SELWOOD, P. W. « Magnetochemistry », *Interscience* (1964).
- (II.1) MCGUIRE, T. R. et C. T. LANE, *Rev. Sci. Instr.* 20, 489 (1949).
 BEISSWENGER, H. et E. WACHTEL, *Z. Metallkunde*, 46, 504 (1955).
 RICHARDSON, J. T. et J. O. BEAUXIS, *Rev. Sci. Instr.* 34, 877 (1963).
 SOULE, D. E., C. W. NEZBEDA et A. W. CZANDERNA, *Rev. Sci. Instr.* 35, 1504 (1964).
 ELLENKAMP, L. A. *Rev. Sci. Instr.* 37, 948 (1966).
 HURD, C. M. *Cryogen.* 6, 264 (1966).
 WEISS, W. D. et R. KOHLHAAS. *Z. angew. Phys.* 22, 476 (1967).
- (II.2) SUCKSMITH, W. voir réf. (I.4).
 FEREDAY, R. A. *Proc. Phys. Soc.* 43, 383 (1931).
 GARBER, M., W. G. HENRY et H. G. HOEVE. *Can. J. Phys.* 38, 1595 (1960).
 HEYDING, R. D., J. B. TAYLOR et L. M. HAIR, *Rev. Sci. Instr.* 32, 161 (1961).
- (II.3) POWELL, R. L., L. P. CAYWOOD Jr. et M. D. BUNCH, « Temperature », vol. 3—part 2, p. 65, edited by Herzfeld, Rheinhold (1962).
 BERMAN, R. communication privée, 21.6.1965.
- (II.4) CLEMENT, J. R. et E. H. QUINNELL. *Rev. Sci. Instr.* 23, 213 (1952).
- (II.5) POULIS, J. A., B. PELUPESSEY, C. H. MASSEN et J. M. THOMAS. *J. Sci. Instr.* 41, 295 (1964).
 POULIS, J. A., C. H. MASSEN et J. M. THOMAS. *J. Sci. Instr.* 43, 234 (1966).
- (II.6) GERRITSEN, A. N. et D. H. DAMON, *Rev. Sci. Instr.* 33, 301 (1962).
- (II.7) BERNASSON, M. et P. DESCOUTS. communication privée.
- (II.8) BUCHER, E. et F. HEINIGER. communication privée.
- (II.9) LOCK, J. M. *Proc. Phys. Soc.* B70, 566 (1957).
- (II.10) GARBER, M. et al., référence citée sous (II.2).
 HILL, G. J. *J. Sci. Instr.* 1E, 52 (1968).
- (II.11) GERRITSEN, A. N. et D. H. DAMON, voir (II.6).
- (II.12) HURD, C. M. *Rev. Sci. Instr.* 37, 515 (1966).
 SALINGER, G. L. et J. C. WHEATLEY. *Rev. Sci. Instr.* 32, 872 (1961).
- (II.13) HONDA, K. *Ann. Physik* 32, 1027 (1910).
- (III.1) VLECK, J. H. VAN. « The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities », Oxford University Press (1952).

En ce qui concerne ces notions théoriques élémentaires du magnétisme dans les métaux nous avons également tiré le plus grand profit des ouvrages suivants:

WILSON, A. H. « The Theory of Metals », Cambridge University Press (1965).

MOTT, N. F. et H. JONES. « The Theory of the Properties of Metals and Alloys », *Dover Publications* (1958).

KITTEL, C. « Introduction to Solid State Physics », John Wiley and Sons (1967).

- (III.2) Voir par exemple:
CLOGSTON, A. M., V. JACCARINO, et Y. YAFET, *Phys. Rev.* 134, A 650, (1964).
SEITCHIK, J. A., A. C. GOSSARD, et V. JACCARINO, *Phys. Rev.* 136, A 1119 (1964).
- (III.3) STONER, E. C. *Proc. Roy. Soc. A* 154, 656 (1936).
- (III.4) KRIESSMAN, C. J. et H. B. CALLEN. *Phys. Rev.* 94, 837 (1954).
- (III.5) Voir par exemple:
BERK. réf. (VII.4) ou JENSEN et ANDRES, réf. (VII.3).
- (III.6) KOUVEL, J. S. Report General Electric No. 57-RL-1799 (1957).
Voir également:
ARROT, A. *Phys. Rev.* 108, 1394 (1957).
- (III.7) DAYBELL, M. D. et W. A. STEYERT. *Rev. Mod. Phys.* 40, 380 (1968).
JACCARINO, V. *J. appl. Phys.* 39, 1166 (1968).
COLES, B. R. conférences données à Morgins (Europhys 1968) et à St. Andrews (LT 11 1968 — à publier).
- (IV.1) DONZÉ, P. et M. PETER. *Helv. Phys. Acta* 40, 357 (1967).
DUPRAZ, J. et M. PETER. *Helv. Phys. Acta* 40, 359 (1967).
COTTET, H. et M. PETER. *Helv. Phys. Acta* 40, 361 (1967).
COTTET, H., P. DONZÉ, J. DUPRAZ, B. GIOVANNINI et M. PETER. *Z. f. angew. Physik* 24, 249 (1968).
- (IV.2) SHALTIEL, D., J. H. WERNICK et V. JACCARINO. *J. appl. Phys.* 35, 978 (1964).
BOZORTH, R. M., B. T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT et D. D. DAVIS. *Phys. Rev.* 115, 1595 (1959).
- (IV.3) SHALTIEL, D., A. C. GOSSARD et J. H. WERNICK. *Phys. Rev.* 137, A 1027 (1965).
- (IV.4) COQBLIN, B. et A. BLANDIN. *Advances in Physics* 17, 281 (1968).
- (IV.5) LOCK, J. M. *Proc. Phys. Soc. B* 70, 476, 566 (1957).
- (IV.6) DUPRAZ, J. communication privée.
- (IV.7) BOZORTH, R. M., D. D. DAVIS et H. J. WILLIAMS. *Phys. Rev.* 119, 1570 (1960).
- (IV.8) EDELSTEIN, A. S. *Phys. Rev. Lett.* 20, 1348 (1968).
- (IV.9) CRANGLE, J. *Phys. Rev. Lett.* 13, 569 (1964).
CRANGLE, J. et W. R. SCOTT. *J. appl. Phys.* 36, 921 (1965).
- (IV.10) SHALTIEL, D., J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS et M. PETER. *Phys. Rev.* 135, A 1346 (1964).
- (IV.11) CLOGSTON, A. M. *Phys. Rev. Lett.* 19, 583 (1967).
- (V.1) NELSON, D. T. et S. LEVGOLD. *Phys. Rev.* 123, 80 (1961).
GARDNER, W. E. et H. J. WILLIAMS. LT 10, Moscou (1966), à publier.
- (V.2) SUGAWARA, T. et R. SOGA. *J. Phys. Soc. Japan* 18, 1102 (1963).
NAGASAWA, H., S. YOSHIDA et T. SUGAWARA. *Phys. Lett.* 26A, 561 (1968).
- (V.3) SUGAWARA, T. et H. EGUCHI. *J. Phys. Soc. Japan* 21, 727 (1966); et *Phys. Lett.* 25A, 668 (1967).
- (V.4) RIDER, P. E., K. A. GSCHNEIDER Jr. et O. D. McMASTERS. *Trans. Met. Soc. AIME* 233, 1488 (1965).
- (V.5) BIJVOET, J., A. J. VAN DAMME et Flora VAN BEEK. *Solid State Communications* 4, 455 (1966).
VRIES, G. DE et J. BIJVOET. *J. appl. Phys.* 39, 797 (1968).
- (V.6) GRIFFITHS, D. et B. R. COLES. *Phys. Rev. Lett.* 16, 1093 (1966).
HIRST, L. L., G. WILLIAMS, D. GRIFFITHS et B. R. COLES, *J. appl. Phys.* 39, 844 (1968).
- (V.7) GAINON, D., P. DONZÉ et J. SIERRO. *Solid State Comm.* 5, 151 (1967).
- (V.8) GENNES, P. G. DE. *J. Phys. Radium* 23, 510 (1962).
- (V.9) DONIACH, S. Teoria del magnetismo nei metalli di transizione, Varenna 1966, p. 255, Academic Press (N. Y. 1967).
- (V.10) COQBLIN, B. et A. BLANDIN, voir (IV. 4).
- (V.11) COLES, B. R. voir (III.7), communications à la conférence Europhys de Morgins (juin 1968) et à LT 11 à St. Andrews (août 1968).
- (V.12) HURD, C. M. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1371 (1966).
- (V.13) NAGASAWA, H. et T. SUGAWARA. *J. Phys. Soc. of Japan* 23, 701 (1967).
- (V.14) GOSSARD, A. C., V. JACCARINO et J. H. WERNICK. *Phys. Rev. A* 133, 881 (1964).

- (V.15) ALLALI, V. et A. TREYVAUD. communication privée.
ALLALI, V. travail de diplôme en cours à Genève.
- (VI.1) GERSTENBERG, D. *Ann. der Physik* 2, 236 (1958).
- (VI.2) BATES, L. F. et S. L. LEACH. *Proc. Phys. Soc. B* 69, 997 (1956).
- (VI.3) BURGER, J. P. *Ann. Physique* 9, 345 (1964).
- (VI.4) SCHWALLER, R. et J. WUCHER. *C. R. Acad. Sci. Paris* 264, 116 (1967).
SCHWALLER, R. Thèse (Strasbourg 1967), non publiée.
- (VI.5) GAINON, D. et J. SIERRO. *Phys. Lett.* 26 A, 601 (1968).
- (VI.6) HEINIGER, F. communication privée (Genève 1968).
- (VI.7) BUCHER, E. communication privée (Genève 1968).
Dans une communication récente à LT 11 (St. Andrews, août 1968) J. RAULT et J. P. BURGER mentionnent également un alliage Pd+40% Cr faiblement ferromagnétique avec un point de Curie d'environ 520° K.
- (VI.8) STAR, W. M., B. M. BOERSTEL, J. E. VAN DAM et C. VAN BAARLE. communication à LT 11 (St. Andrews, août 1968).
- (VI.9) MANUEL, A. J. et J. M. P. ST. QUINTON, *Proc. Roy. Soc. A* 273, 412 (1963).
- (VI.10) CHEN, Wei-Kong et M. E. NICHOLSON. *Acta Metallurgica* 12, 687 (1964).
- (VI.11) DEKHTYAR, I. Ya. et V. S. MIKHALENKOV. *Sov. Phys. Solid State* 5, 2193 (1964) [en anglais].
- (VI.12) DEKHTYAR, I. Ya. et R. G. FEDCHENKO. *Phys. Metals and Metallurgy* 21, 833 (1966) [en russe].
- (VI.13) LENGART, P., G. LEMAN et J. P. LELIEUR. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 377 (1966).
- (VI.14) VUILLEMIN, J. J. *Phys. Rev.* 144, 396 (1966).
- (VI.15) MORIYA, T. Teoria del magnetismo nei metalli di transizione, Varenna 1966, p. 206, *Academic Press* (N. Y. 1967).
- (VII.1) BEEBY, J. L. *Phys. Rev.* 135, A 130 (1964).
- (VII.2) FRIEDEL, J. Teoria del magnetismo nei metalli di transizione, Varenna 1966, p. 283, *Academic Press* (N. Y. 1967).
- (VII.3) ANDRES, K. et M. A. JENSEN. *Phys. Rev.* 165, 533 (1968).
JENSEN, M. A. et K. ANDRES. *Phys. Rev.* 165, 545 (1968).
- (VII.4) BERK, N. et J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Lett.* 17, 433 (1966).
BERK, N. Thèse Philadelphie, non publiée.
- (VII.5) DONIACH, S. et S. ENGELSBURG, *Phys. Rev. Lett.* 17, 750 (1966).
- (VII.6) BUCHER, E., W. F. BRINKMAN, J. P. MAITA et H. J. WILLIAMS. *Phys. Rev. Lett.* 18, 1125 (1967).
BRINKMAN, W. F., E. BUCHER, H. J. WILLIAMS et J. P. MAITA. *J. appl. Phys.* 39, 547 (1968).
- (VII.7) COLES, B. R. *Proc. Phys. Soc. B* 65, 221 (1955).
KOUVEL, J. S. communication privée (juin 1968).
- (VII.8) SCHINDLER, A. I. et C. A. MACKLIET. *Phys. Rev. Lett.* 20, 15 (1968).
CHOUTEAU, G., R. FOURNEAUX, K. GOBRECHT et R. TOURNIER. *Phys. Rev. Lett.* 20, 193 (1968).
- (VII.9) CRANGLE, J. et D. PARSONS. *Proc. Roy. Soc. A* 255, 509 (1960).
VOGT, E. et F. BOELLING. *Z. angew. Phys.* 23, 173 (1967).
BOELLING, F. *Phys. kondens. Mat.* 7, 162 (1968).
- (VII.10) RHODES, P. et E. P. WOHLFARTH, *Proc. Roy. Soc. A* 273, 247 (1963).
- (VII.11) CLOGSTON, A. M., B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWITT et R. C. SHERWOOD. *Phys. Rev.* 125, 541 (1962).
WOLFF, P. A., P. W. ANDERSON, A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER et H. J. WILLIAMS. *J. appl. Phys.* 33, 1173 (1962).
- (VII.12) CRANGLE, J. et W. R. SCOTT. *J. appl. Phys.* 36, 921 (1965).
GEBALLE, T. H., B. T. MATTHIAS, A. M. CLOGSTON, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD et J. P. MAITA. *J. appl. Phys.* 37, 1181 (1966).
- (VII.13) SHINKEL, C. J., F. R. DE BOER et J. BISTERBOS. *Phys. Letters* 26 A, 501 (1968).
- (VII.14) OWEN, J., M. BROWNE, W. D. KNIGHT et C. KITTEL. *Phys. Rev.* 102, 1501 (1956).
OWEN, J., M. E. BROWNE, V. ARP et A. F. KIP. *J. Phys. Chem. Solids* 2, 85 (1957).

- (VII.15) SARACHIK, M. P., E. CORENZWIT et L. D. LONGINOTTI. *Phys. Rev.* 135, A 1041 (1964).
SARACHIK, M. P. *Phys. Rev.* 170, 679 (1968).
SARACHIK, M. P. *J. appl. Phys.* 39, 699 (1967).
- (VII.16) NAGASAWA, H. *Phys. Letters* 25 A, 475 (1967).
- (VII.17) WASZINK, J. H. et B. R. COLES. *Proc. Phys. Soc.* 92, 731 (1967).
CAPLIN, A. D. *Proc. Phys. Soc.* 92, 739 (1967).
- (VII.18) STAR, W. M. *Phys. Letters* 26 A, 502 (1968).
STAR, W. M., F. B. BASTERS, C. VAN BAARLE. à présenter à la conférence L. T. 11 de St. Andrews (août 1968).
- (VII.19) CLOGSTON, A. M. et al., voir réf. (VII.11).
COLES, B. R., J. H. WASZINK et J. LORAM. *Proc. Int. Conf. on Magnetism (Nottingham)*, p. 165 (1964).
KNAPP, G. S. *J. appl. Phys.* 38, 1267 (1967).
KNAPP, G. S. *Phys. Letters A* 25, 114 (1967).
- (VII.20) HAHN, A. et E. P. WOHLFARTH. à publier dans le Festschrift Busch, *Helv. Phys. Acta* 41 (1968).
- (VII.21) COTTET, H., P. DONZÉ, J. ORTELLI, E. WALKER et M. PETER. à publier dans le Festschrift Busch, *Helv. Phys. Acta* 41 (1968).
- (VII.22) GERSTENBERG, D. *Ann. Physik* 2, 236 (1959).
- (VII.23) MANUEL, A. J. et J. M. P. ST. QUINTON. *Proc. Roy. Soc. A* 273, 412 (1963).
- (VII.24) BEANS, C. P. et J. D. LIVINGSTONE. *J. appl. Phys.* 30, 120 S (1959).
JACOBS, I. S. et C. P. BEANS. « Magnetism », édité par G. T. Rado et H. Suhl, vol. III, p. 271, *Academic Press* (1963).
- (VII.25) FRIEDEL, J. Prétirage, à publier dans *Advances in Physics*
LENGLART, P. *J. Phys. Chem. Solids* 28, 2011 (1967).
- (VII.26) FULDE, P. et A. LUTHER. Prétirage, à publier dans *Phys. Rev.*
- (VII.27) BUCHER, E. Séminaire donné à Genève le 19 juin 1968.
- (VII.28) GAINON, D. Communication privée (Genève, mai 1968).
- (VII.29) HURD, C. M. *Phys. Rev. Lett.* 18, 1127 (1967).
En fait $T_K = 16^\circ \text{K}$ est la température de Kondo citée par Hurd, d'après les mesures de résistivité de Daybell et Steyert dans Cu—Fe. Les mesures de Hurd de susceptibilités du Cu—Fe indiquent une température de Curie-Weiss $\theta \cong -32^\circ \text{K}$.
- (VII.30) TOURNIER, R. Communication privée à la conférence Europhys de Morgins (juin 1968).
- (VII.31) PHILIPS, W. C. *Phys. Rev.* 138, A 1649 (1965).
LOW, G. G. et T. M. HOLDEN. *Proc. Phys. Soc.* 89, 119 (1966).
- (VII.32) KOUVEL, J. S. Communication privée (juin 1968).

*Institut de Physique expérimentale
de l'Université de Genève*

