

# Comportement magnétique d'alliages Ni-Rh

Autor(en): **Cottet, H. / Donzé, P. / Ortelli, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113924>

## **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.

# Comportement magnétique d'alliages Ni-Rh

par H. Cottet, P. Donzé, J. Ortelli, E. Walker et M. Peter

Institut de Physique Expérimentale, Université de Genève

(1. V. 68)

*Abstract.* By means of magnetic susceptibility, E.P.R. of Gd and speed of sound measurements, several Ni-Rh alloys have been investigated. Most of the magnetic properties agree with a band model. Fe-doped alloys have shown giant localized moments, in competition with Kondo effect in Rh-rich specimens. In alloys near the critical composition for the onset of ferromagnetism one has to deal with a superparamagnetic behaviour, as suggested by HAHN and WOHLFARTH.

## I. Introduction

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité et aimantation magnétiques, de résonance paramagnétique électronique du Gd, et de vitesse du son pour analyser certains aspects du comportement magnétique du système d'alliages Ni-Rh. Quelques échantillons dopés avec du Fe ont également été étudiés par des mesures magnéto-statiques.

Les propriétés des alliages ferromagnétiques (plus de 70% Ni environ) ont déjà été mesurées [1,2]. VOGT et BÖLLING [2] ont interprété leurs résultats, corrigés d'une contribution de Van Vleck, à l'aide du modèle intermédiaire de bande de RHODES et WOHLFARTH [3].

BUCHER etc. [4] a considéré la série complète Ni-Rh par des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique, avec une attention spéciale pour les alliages voisins de la concentration critique (62-63% Ni) pour l'apparition du ferromagnétisme. A ces compositions critiques ces auteurs ont trouvé une susceptibilité différentielle élevée, une augmentation du coefficient de chaleur spécifique électronique et, pour cette dernière, une anomalie marquée à basse température. Ces données ont été interprétées à l'aide d'une image de bande à fort échange en appliquant la théorie des paramagnons, ou fluctuations de spin, développée par BERK et SCHRIEFFER [5] d'une part, et par DONIACH et ENGELSBURG [6] d'autre part.

Le but de notre travail est d'étudier si les alliages Ni-Rh fournissent bien un nouvel exemple de substances à haute susceptibilité, illustrant un modèle de bande, et si le modèle est approprié pour que les anomalies observées aux concentrations critiques puissent être attribuées à des effets fins tels que ceux dus aux paramagnons, comme l'a proposé BUCHER etc. [4]. Nous avons constaté qu'effectivement une description de bande reproduit la plupart de nos résultats expérimentaux, sauf toutefois dans la région critique de concentration où certaines anomalies ont fait leur apparition dans les mesures magnétiques. Ces anomalies sont interprétées par HAHN et WOHLFARTH dans un article voisin [7] comme étant causées par un phénomène de superpara-

magnétisme. Leur modèle fournit en même temps une meilleure explication des anomalies de chaleur spécifique à basse température, que celle avancée dans [4]. Il est intéressant de noter que FULDE et LUTHER [8], par une étude théorique récente, constatent que dans un alliage impur le coefficient de chaleur spécifique électronique est bien renforcé par les paramagnons; par contre, ce travail met en doute la réalité du terme en  $\log T$  à basse température dans les cas où le libre parcours moyen des électrons est sévèrement réduit par les impuretés.

Vu d'une part les idées de FULDE et LUTHER [8], et vu d'autre part que le modèle superparamagnétique de HAHN et WOHLFARTH [7] rend compte de l'anomalie de chaleur spécifique d'une façon plus satisfaisante que le terme en  $\log T$  utilisé par BUCHER etc. [4], nous estimons que cette anomalie est due à des fluctuations de polarisation, bien que nous ayons remarqué que la majorité des phénomènes observés dans le Ni-Rh est compatible avec un modèle de bande.

Au cours de ce travail nous avons également mis en évidence un moment géant du Fe dans le Ni-Rh, et pour les concentrations riches en Rh la coexistence de ce moment géant avec un éventuel effet Kondo.

## II. Susceptibilité magnétique

La Figure 1 représente les mesures de susceptibilité de nos alliages Ni-Rh, qui illustrent assez bien le modèle collectif de Stoner-Wohlfarth bien connu. L'allure de

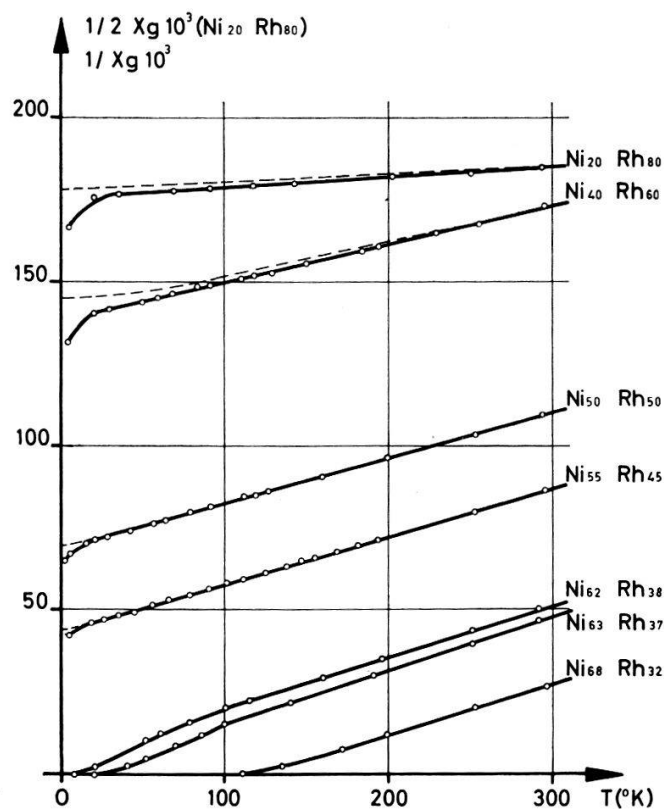


Figure 1

Dépendance en température de la susceptibilité spécifique réciproque des alliages Ni-Rh. Les mesures corrigées des impuretés de Fe sont illustrées par les courbes en pointillé. A noter l'échelle d'ordonnée différente pour le  $\text{Ni}_{.20}\text{Rh}_{.80}$ .

la susceptibilité réciproque en fonction de la température est donnée par  $\chi^{-1}(T) = \chi_0^{-1}(T) - \alpha$ . Le paramètre  $\alpha$  rend compte de l'interaction d'échange et, en variant progressivement, déplace parallèlement les courbes  $\chi^{-1}(T)$ . La statistique de Fermi explique que la susceptibilité réciproque  $\chi_0^{-1}(T)$ , sans échange, part d'une valeur finie à température nulle, augmente d'abord quadratiquement avec  $T$ , et pour des températures supérieures à la température de Fermi devient, à l'image d'une loi de Curie-Weiss, linéaire en  $T$ . La Figure 1 montre bien une famille de courbes  $\chi^{-1}(T)$  qui se déplacent parallèlement selon la composition, indiquant une constante d'échange qui augmente avec la concentration en Ni. En même temps, la température de Fermi semble diminuer quand la concentration en Ni croît vers la concentration critique. On mentionnera plus tard l'anomalie en  $1/\chi$  pour  $T < 100^\circ\text{K}$ , concernant les deux spécimens de composition critique (62 et 63% Ni). A basse température les mesures des alliages contenant plus de 45% Rh deviennent sensibles à des impuretés métallurgiques: certainement du Fe ayant un moment localisé décrit par une loi de Curie-Weiss. Les courbes en pointillé de la Figure 1 représentent les mesures corrigées pour une contribution de ces impuretés parasites selon la méthode appliquée par MANUEL [9]; on a pu détecter ainsi de 50 à 150 ppm de Fe dans nos différents alliages.

### III. Moment géant du Fe dans le Ni-Rh et effet Kondo

Dans le Rh pur le Fe a un moment localisé de 2,2 à 3,4  $\mu_B$  par atome et suit approximativement une loi de Curie-Weiss  $\Delta\chi_{\text{Fe}} = C/(T - \theta)$  pour les températures supérieures à environ 25°K selon les auteurs [10]. Nous avons introduit 0,8% Fe dans les alliages Ni<sub>.20</sub>Rh<sub>.80</sub>, Ni<sub>.40</sub>Rh<sub>.60</sub> et Ni<sub>.62</sub>Rh<sub>.38</sub>. La Figure 2 montre les résultats: le moment effectif par atome de Fe  $p_{\text{Fe}}$  augmente avec la concentration en Ni et atteint la valeur de 12  $\mu_B$  à la composition critique. Un tel moment géant pour le Fe a été trouvé dans le Pd et ses alliages [11], où des mesures à hauts champs et de diffraction neutronique ont montré que le voisinage immédiat de l'impureté est fortement polarisé. Le Fe présentant un moment localisé géant, la matrice hôte Ni-Rh a bien un caractère de bande. Sur la Figure 2, nous avons également reporté la susceptibilité des alliages Ni-Rh riches en Rh, à température ordinaire, pour mettre en évidence la relation entre valeur du moment du Fe et susceptibilité de l'hôte, due principalement à la bande  $d$ .

En ce qui concerne le Fe dans le Rh pur, les travaux de KNAPP [10] semblent mettre en évidence un effet Kondo: le Fe voit son moment compensé à basse température grâce au couplage de l'ion aux électrons itinérants. 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 déduite du comportement de la susceptibilité du Fe localisé, nos mesures peuvent montrer que dans le Rh-Ni l'effet Kondo diminue quand la concentration en Ni augmente. De 25°K dans le Rh pur (mesures de KNAPP),  $T_K$  diminue, selon nos mesures, vers 15°K pour 20% Ni et 5°K pour 40% Ni. Sur la Figure 2, on peut observer cette disparition d'un effet Kondo à la composition extrapolée Ni<sub>.50</sub>Rh<sub>.50</sub>. Cette composition semble d'ailleurs être celle pour laquelle 0,8% Fe rend l'hôte ferromagnétique: nos mesures d'aimantation de l'échantillon Ni<sub>.62</sub>Rh<sub>.38</sub> + 0,8% Fe indiquent un point de Curie ferromagnétique de 70°K déterminé par la méthode

$\sigma^2 = f(\sigma/H)$ , alors que l'hôte  $\text{Ni}_{.62}\text{Rh}_{.38}$  sans Fe a un point de Curie de seulement  $10^\circ\text{K}$ , pouvant éventuellement provenir de fluctuations de concentration. L'échantillon  $\text{Ni}_{.40}\text{Rh}_{.60} + 0,8\%$  Fe (de même que celui contenant 20% Ni) n'est pas ferromagnétique à  $1,5^\circ\text{K}$ .

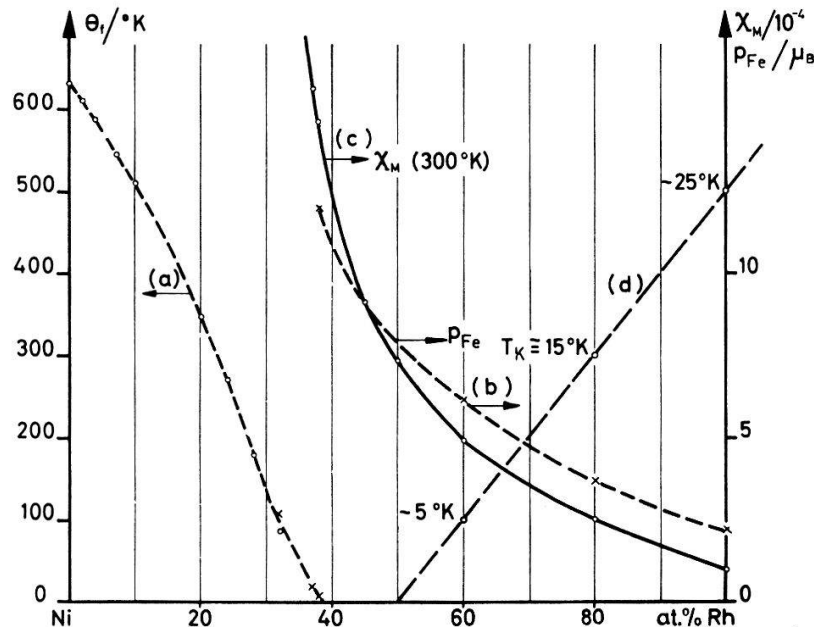


Figure 2

En abscisse commune figure 1a la concentration en Rh des spécimens.

- a)  $\theta_f$  est le point de Curie ferromagnétique des alliages riches en Ni: les cercles représentent les mesures de BÖLLING [2], les croix nos propres mesures ( $\theta_f$  déterminé par la méthode  $\sigma^2(H/\sigma)$ ).
- b)  $p_{\text{Fe}}$  est le moment par atome de Fe (en magnetons de Bohr  $\mu_B$ ) pour 0,8% Fe dilué dans différents alliages Ni-Rh (après déduction de la contribution de l'hôte non dopé).  $p_{\text{Fe}}$  est déduit de la constante de Curie paramagnétique, sauf pour l'échantillon  $\text{Ni}_{.62}\text{Rh}_{.38}$  ferromagnétique où  $p_{\text{Fe}}$  est donné par l'aimantation à saturation.
- c)  $\chi_M$  est la susceptibilité molaire du Ni-Rh non dopé, à température ambiante (en emu/mole).
- d)  $T_K$  est la température de Kondo: la susceptibilité du Fe dans les alliages riches en Rh obéit à une loi de Curie-Weiss; différents auteurs [16] ont remarqué que la température de Curie-Weiss est une assez bonne indication pour  $T_K$  (comme HURD [16] nous avons également des déviations à la loi de Curie-Weiss pour  $T < T_K$ ).

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 résonance paramagnétique sur des impuretés de Gd était négative [12]. Dans ce cas Pd-Fe nous avons fait appel à l'image d'un complexe d'électrons 4d polarisés parallèlement par le Fe dans une région d'environ  $1000 \text{ \AA}^3$ , ce complexe étant porteur du moment géant. Les impuretés de Gd incluses dans un tel complexe ne pouvaient pas être observées par résonance, le déplacement des raies de résonance étant trop grand. Par contre,

la résonance des ions Gd à plus grande distance du complexe décrit plus haut est observée, le complexe induisant 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, ainsi donc d'un moment géant entouré d'électrons polarisés négativement qui donnerait lieu à basse température à l'effet Kondo observé.

#### IV. Mesures de vitesse du son

La mesure des vitesses du son dans les alliages de Pd [13] ont révélé une corrélation entre les coefficients de température du module de cisaillement et de la susceptibilité de bande. Nos résultats pour le Ni-Rh sont reportés sur la Figure 3. Une

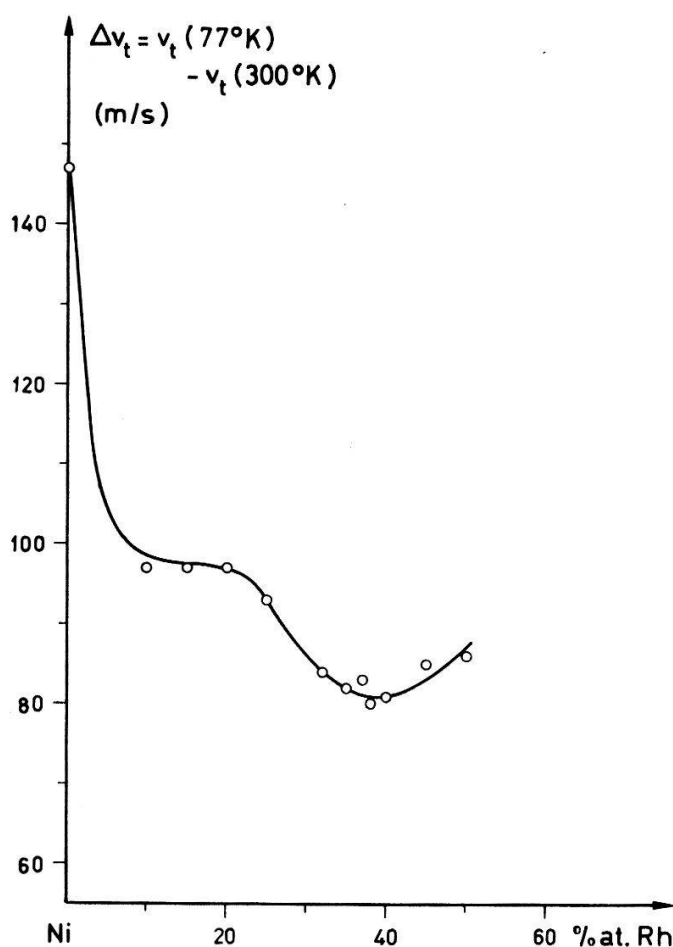


Figure 3

Ecart des vitesses torsionnelles entre 77 et 300°K en fonction de la concentration en Rh.

légère anomalie à la composition critique peut mettre en évidence une variation de la susceptibilité de bande de l'alliage, mais la comparaison avec l'anomalie plus importante se manifestant dans les alliages de Pd s'avère délicate par le fait que dans le Ni-Rh le potentiel de déformation est plus faible et la surface de Fermi certainement différente de celle du Pd. Nous pouvons encore faire remarquer que les mesures en fonction de la température de ces alliages n'ont montré aucune anomalie du module élastique au point de Curie.

### V. Résonance paramagnétique

La résonance de spin électronique d'environ 2% Gd a été observée dans les alliages Ni-Rh. On peut utiliser le Gd comme sonde pour étudier la polarisation des électrons itinérants de l'hôte [12,14]. La Figure 4 illustre les résultats: le déplacement de la raie ainsi que son élargissement indiquent que les hautes susceptibilités du système Ni-Rh sont bien dues à une importante contribution de bande, augmentant avec la concentration en Ni. Toutefois la comparaison du déplacement de  $g$  du Gd dans le Ni-Rh avec celui du Gd dans le Pd nous amène à conclure que  $\lambda$ , la constante d'échange ions Gd-électrons itinérants dans le Ni-Rh, ne vaut que le 10% de celle dans le Pd:

$$\Delta g_{\text{NiRh}}/\Delta g_{\text{Pd}} = \lambda_{\text{NiRh}} \chi_{\text{NiRh}}/\lambda_{\text{Pd}} \chi_{\text{Pd}} \cong 1.$$

Le rapport des susceptibilités mesurées dans les matrices respectives  $\chi_{\text{NiRh}}/\chi_{\text{Pd}}$  est d'environ 10 aux températures de l'air liquide.

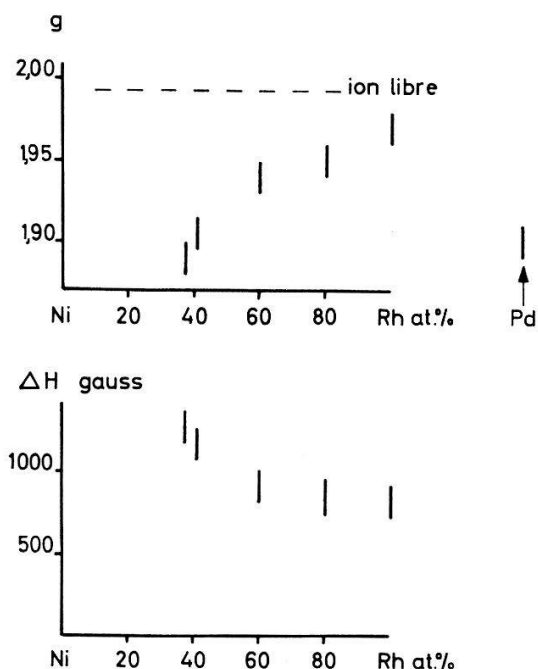


Figure 4

Position  $g$  de la raie du Gd dans les alliages Ni-Rh à  $T = 85^\circ\text{K}$ , et largeur de raie: sa variation est corrélée au déplacement par l'effet Korringa [14].

Les mesures sont reportées à  $85^\circ\text{K}$  car à plus basse température (domaine de l'hélium liquide) les raies se déforment; et dans les alliages de composition critique, la résonance ferromagnétique du Ni ( $g \cong 2,25$  et  $\Delta H \cong 2500$  gauss) gêne l'observation de la raie de résonance du Gd, même à des températures supérieures au point de Curie des spécimens, ce qui peut s'expliquer par des précipitations ferromagnétiques dans les alliages, dans le sens du § VI.

### VI. Superparamagnétisme dans le Ni-Rh

La présence d'inhomogénéités dans la concentration se manifeste principalement au voisinage de la composition de Ni-Rh critique pour l'apparition du ferromagné-

tisme. Les mesures de chaleur spécifique de BUCHER etc. [4] sur un échantillon avec 63% Ni montrent une forte anomalie pour  $T < 8^\circ\text{K}$ . Cette anomalie disparaît pour les concentrations voisines de 70% Ni du côté ferromagnétique, et de 55% Ni de l'autre côté.

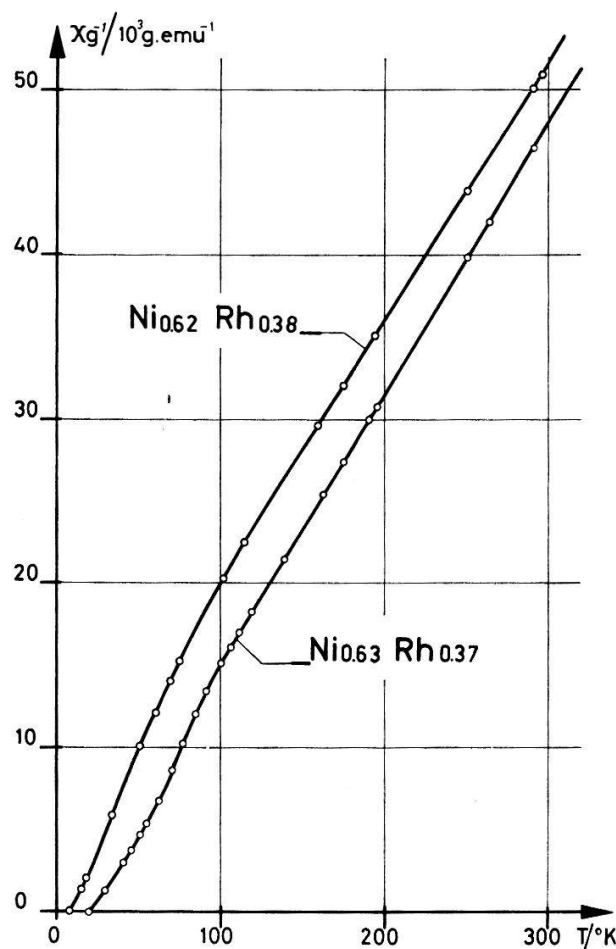


Figure 5

Dépendance en température de la susceptibilité spécifique initiale réciproque de deux spécimens de composition critique. Les anomalies pour  $T < 100^\circ\text{K}$  sont attribuées à un comportement superparamagnétique [7].

Dans un article voisin [7] HAHN et WOHLFARTH présentent l'alternative où cette anomalie de chaleur spécifique peut s'expliquer par un comportement superparamagnétique. La présence de petits domaines ferromagnétiques («clusters») au sein des alliages peut également rendre compte de l'allure des courbes  $(1/\chi, T)$  pour deux spécimens de composition critique, reportées sur la Figure 5. Au-dessous de  $100^\circ\text{K}$ , la susceptibilité réciproque s'écarte de son comportement linéaire en s'incurvant vers le bas, ce qui peut s'expliquer par la manifestation progressive de «clusters» ferromagnétiques, qui augmentent progressivement la susceptibilité globale de l'alliage. Analysant les résultats des mesures de susceptibilité et d'aimantation spécifiques (Figures 6) concernant notre spécimen  $\text{Ni}_{.63}\text{Rh}_{.37}$  (de même composition nominale que le spécimen de [4]), HAHN et WOHLFARTH [7] ont estimé un moment moyen d'approximativement  $200 \mu_B$  par «cluster».



## VII. Conclusion

Les mesures de susceptibilité ont montré que l'on peut comprendre le comportement de la série d'alliages Ni-Rh avec une susceptibilité de bande renforcée par une interaction d'échange croissant avec le pourcentage en Ni. D'après les idées de FRIEDEL et LENGART [15] une augmentation de l'échange pourrait se comprendre par une diminution de l'interaction spin-orbite en passant de la deuxième période des métaux de transition à la première période. Les expériences avec des impuretés de Fe ont fourni un nouvel exemple de moment géant, qui confirme que dans cette série Ni-Rh, on a essentiellement une susceptibilité de bande élevée, comme dans le Pd. Incidemment les mesures dans les alliages riches en Rh ont révélé un effet Kondo agissant sur le Fe, ce qui nous force à considérer la possibilité de couplages, de signe différent, autour d'une même impureté localisée. Les résultats des mesures de vitesse ultrasonique sont conformes au modèle de bande. Les mesures de résonance paramagnétique indiquent un déplacement de la raie du Gd qui augmente à l'approche de la composition critique du Ni-Rh, ce qui peut s'expliquer par une susceptibilité de bande croissante. Toutefois ce déplacement de  $g$  est en meilleure relation avec la variation du moment du Fe observée dans d'autres mesures, qu'avec l'augmentation

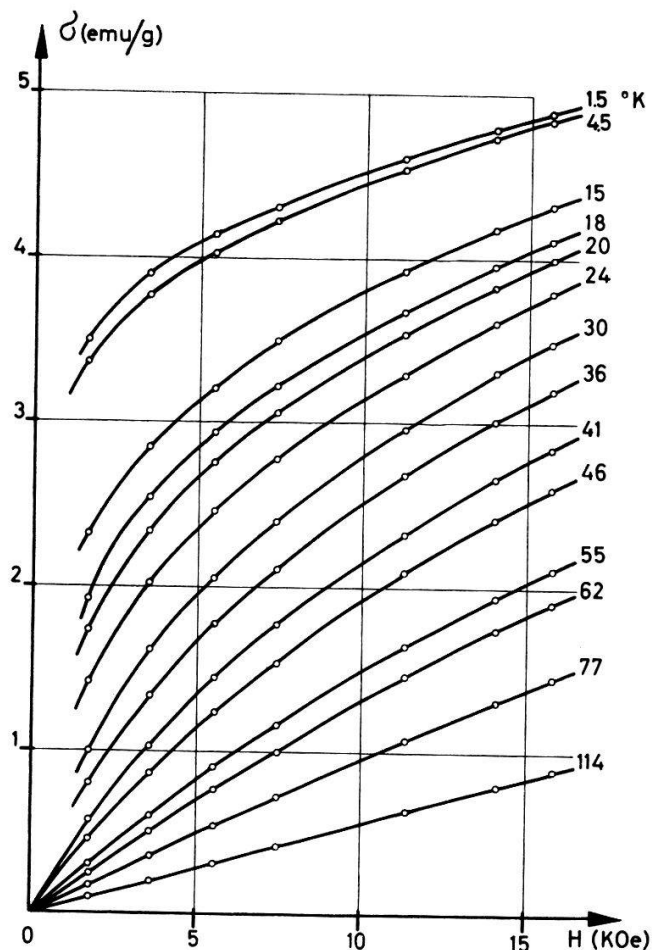


Figure 6

Isothermes de l'aimantation spécifique du  $\text{Ni}_{.63}\text{Rh}_{.37}$  en fonction du champ magnétique (corrigée des effets de désaimantation agissant sur notre échantillon sphérique). La méthode  $\sigma^2(H/\sigma)$  indique un point de Curie d'environ  $20^\circ\text{K}$ .

de la susceptibilité de l'hôte mesurée; ce qui pourrait indiquer qu'une partie seulement de la susceptibilité mesurée aurait son origine dans la polarisation des électrons itinérants. Finalement, il se produit pour la concentration critique de 63% Ni une anomalie dans la chaleur spécifique à basse température [4], expliquée de manière très satisfaisante par HAHN et WOHLFARTH [7] à l'aide d'un modèle superparamagnétique. Les paramètres de ce modèle sont compatibles avec les anomalies observées dans nos mesures de susceptibilité à basse température.

C'est avec grand plaisir que nous dédions cet article au professeur G. BUSCH à l'occasion de son 60e anniversaire.

Les auteurs tiennent à remercier Messieurs W. BREINIG, B. GIOVANNINI, A. HAHN, E. VOGT et E. P. WOHLFARTH pour leurs conseils.

L'aide du Fonds National suisse pour la Recherche Scientifique a permis ce travail.

### Bibliographie

- [1] J. CRANGLE and D. PARSONS, Proc. R. Soc. [A] 255, 509 (1960).
- [2] E. VOGT und F. BÖLLING, Z. angew. Phys. 23, 173 (1967); F. BÖLLING, Phys. kondens. Mat. 7, 162 (1968).
- [3] P. RHODES and E. P. WOHLFARTH, Proc. R. Soc. [A] 273, 247 (1963).
- [4] E. BUCHER, W. F. BRINKMAN, J. P. MAITA and H. J. WILLIAMS, Phys. Rev. Lett. 18, 1125 (1967); W. F. BRINKMAN, E. BUCHER, H. J. WILLIAMS and J. P. MAITA, J. appl. Phys. 39, 547 (1968).
- [5] N. F. BERK and J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Lett. 17, 433 (1966).
- [6] S. DONIACH and S. ENGELSBERG, Phys. Rev. Lett. 17, 750 (1966).
- [7] A. HAHN and E. P. WOHLFARTH, Helv. phys. Acta 41, 857 (1968).
- [8] P. FULDE and A. LUTHER, preprint, to be published in Phys. Rev. (1968).
- [9] A. J. MANUEL and J. M. P. ST. QUINTON, Proc. R. Soc. [A] 273, 412 (1963).
- [10] A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWIT and R. C. SHERWOOD, Phys. Rev. 125, 541 (1962); B. R. COLES, J. H. WASZINK and J. LORAM, Proc. Int. Conf. on Magnetism (Nottingham) 165 (1964); G. S. KNAPP, J. appl. Phys. 38, 1267 (1967); G. S. KNAPP, Phys. Lett. [A] 25, 114 (1967).
- [11] P. A. WOLFF, P. W. ANDERSON, A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER and H. J. WILLIAMS, J. appl. Phys. 33, 1173 (1962); T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, A. M. CLOGSTON, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD and J. P. MAITA, J. appl. Phys. 37, 1181 (1966).
- [12] D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS and M. PETER, Phys. Rev. 135, A1346 (1964).
- [13] O. BELMAHI, M. MERCK, E. PERREARD, M. PETER, E. WALKER et J. R. SCHRIEFFER, Helv. phys. Acta 39, 338 (1966).
- [14] M. PETER, J. DUPRAZ and H. COTTET, Helv. phys. Acta 40, 301 (1967).
- [15] J. FRIEDEL, preprint, to be published; P. LENGART, J. Phys. Chem. Solids 28, 2011 (1967).
- [16] C. M. HURD, Phys. Rev. Lett. 18, 1127 (1967); K. KUME, J. Phys. Soc. Japan 23, 1226 (1967).