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

Artikel: Propriétés magnétiques d'alliages de susceptibilité élevée
Autor: Donzé, Paul
Kapitel: III: Notions théoriques
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739162

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

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

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

Download PDF: 15.07.2025

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

n'a été relevée. Pour Rh_1 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 $\chi_g = (1{,}3 \pm 0{,}2)\ 10^{-6}$ *uem/g*.

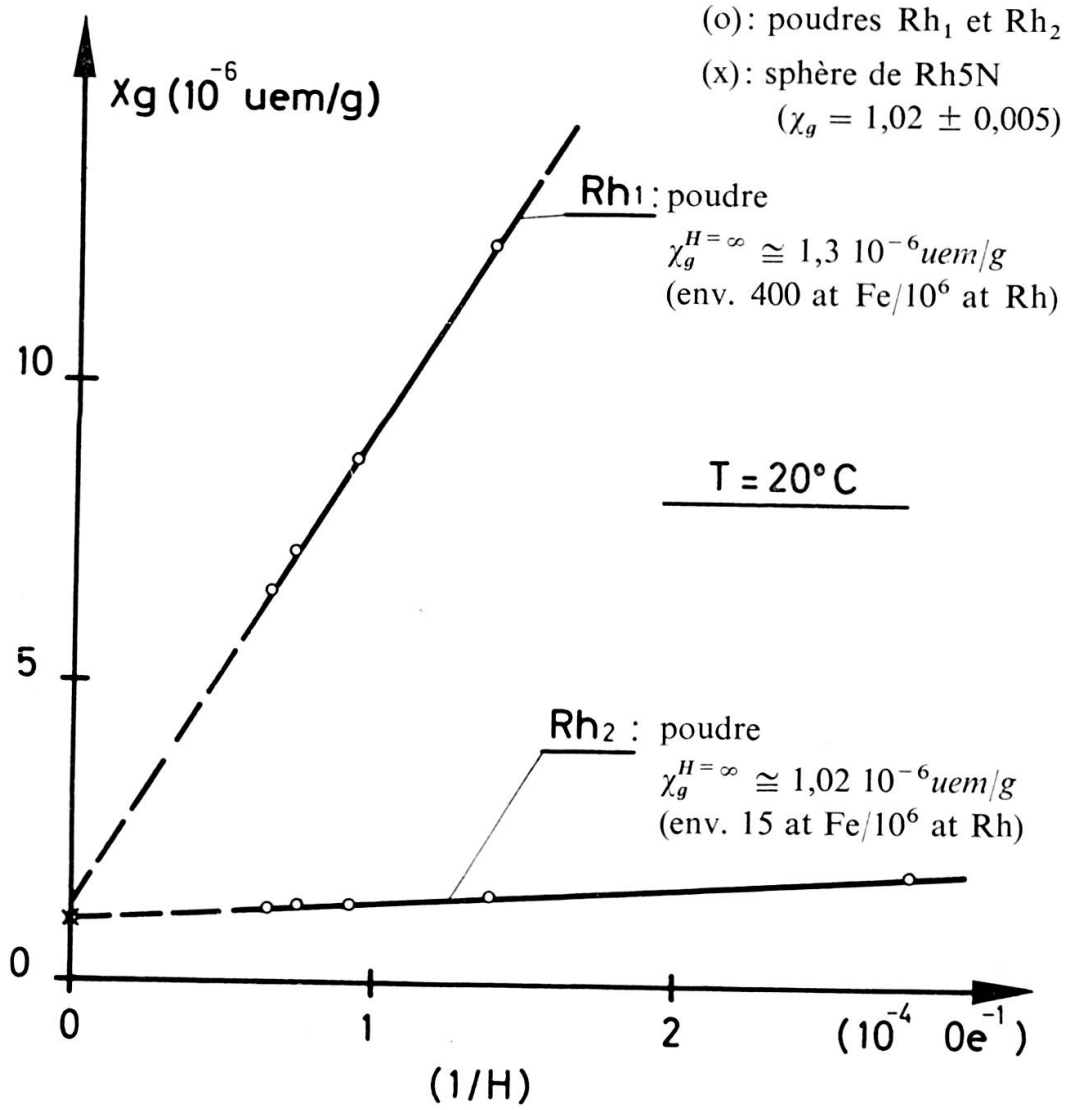

FIG. II.7

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 $N(E_F) = 3\,ZN_A/4E_F$, 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 $T = 0 : \chi_P = 3\,ZN_A\,\mu_B{}^2/2k\,T_F$. 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:

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

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:

$$M = n\,\mu\,\mathscr{L}\,(\mu\,H/k\,T)$$

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 $\mathscr{L}(a) = coth\,a - 1/a$ se réduit approximativement à $a/3$. D'où la susceptibilité paramagnétique due aux moments μ:

$$\chi_v = \mathrm{M/H} = n\,\mu^2/3k\,T$$

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:

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

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 $M \ll M_0$:

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

ce qui donne:

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

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 facon 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*.

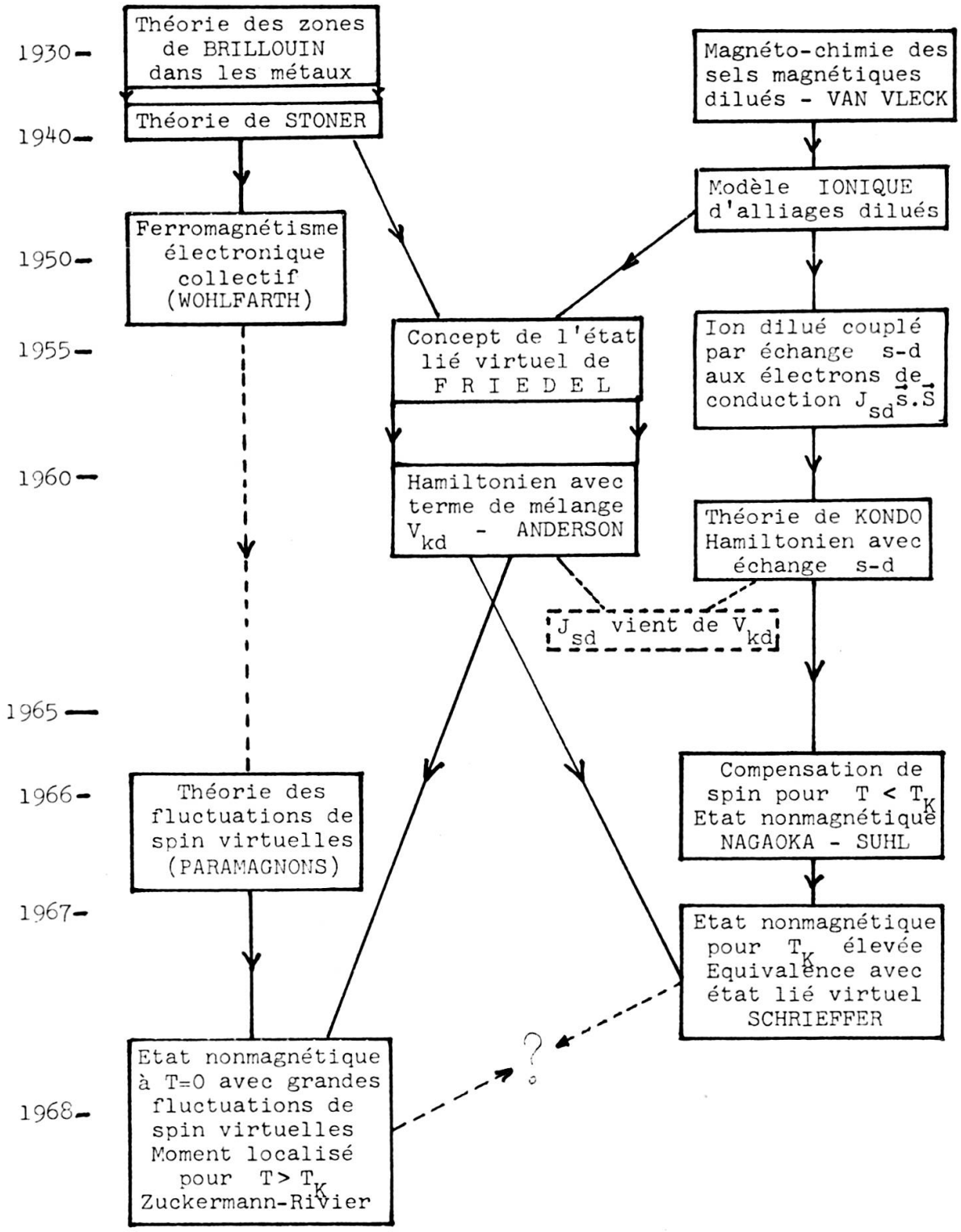

Diagramme de COLES