

Étude par résonance magnétique d'alliages à haute susceptibilité

Autor(en): **Dupraz, Jean**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739163>

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.

ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE D'ALLIAGES A HAUTE SUSCEPTIBILITÉ

PAR

Jean DUPRAZ

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	756
Chapitre Premier. — SYSTÈME DE MESURE	759
Chapitre II. — MODÈLE DU CHAMP MOLÉCULAIRE POUR LE COUPLAGE IONS-ÉLECTRONS	
1. Introduction.	768
2. Le modèle. Cas statique.	768
Cas dynamique	770
3. Pôles de χ_+ et cas limites	775
Références	780
Chapitre III. — ETUDE DE TERRES RARES DILUÉES DANS LE LaRu_2	
1. Introduction.	781
2. Propriétés statiques.	781
3. Propriétés dynamiques	784
Références	788
Chapitre IV. — ETUDE DES ALLIAGES Pd, Pd-Rh ET Pd-Ag AVEC IMPURETÉS DE Fe	
1. Introduction	789
2. Etude par résonance ferromagnétique des alliages de la série Rh-Pd-Ag avec 1 % Fe	794
3. Etude par résonance ferromagnétique des alliages Pd-H avec 1 % Fe	
Références	804

Appendice A.	Calcul de χ_+ ($\omega=0$) = χ_z	805
»	B. Structure électronique des phases de Laves	808
»	C. Aimantation des alliages du type PdFe	814

INTRODUCTION

Une des voies d'approche expérimentale au problème du couplage des impuretés magnétiques avec les électrons de conduction est la résonance paramagnétique électronique (EPR) de ions dilués dans les métaux. Nous donnons tout d'abord un rappel théorique succinct en nous attachant surtout à relever les aspects particuliers à la résonance dans les métaux et les informations que nous pouvons obtenir.

Dans beaucoup de cas un ion magnétique à l'état S (Gd^{+++} , Mn^{++} et Eu^{++}) conserve ses propriétés presque inchangées dans une matrice métallique. Il porte un moment magnétique $\vec{\mu}$ avec :

$$\vec{\mu} = -g_i \mu_B \vec{S} \quad (1)$$

où g_i , facteur g ionique, a une valeur très voisine de 2 (par exemple pour le Gd^{+++} les valeurs g_i observées dans les isolants sont voisines de 1,99), μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B > 0$) et \vec{S} le spin ionique. En présence d'un champ magnétique extérieur \vec{H} dans la direction z , les énergies Zeeman sont données par :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g_i \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

Un champ transverse de « fréquence » ω_i peut induire des transitions si nous satisfaisons à :

$$\omega_i = g_i \mu_B H_z \quad (3)$$

Nous écrivons nos équations avec $\hbar = 1$ et ω a ainsi la dimension d'une énergie.

Le principal effet que nous étudions est un couplage entre un ion magnétique au site \vec{R}_n et un électron de conduction au site \vec{x} , couplage qui varie comme le produit scalaire entre les spins respectifs \vec{S} et $\vec{\sigma}$, et qui peut être décrit phénoménologiquement par une densité d'interaction d'échange :

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_n \frac{1}{n_0} J \vec{S} \cdot \vec{\sigma}(\vec{x}) \delta(\vec{R}_n - \vec{x}) \quad (4)$$

$\vec{\sigma}(\vec{x})$ est la densité de spin électronique ; J est un paramètre d'échange effectif, qui vaut habituellement une fraction d'électron-Volt ; n_0 est le nombre de sites réticulaires par unité de volume. Nous notons que cette interaction d'échange est spécifique au problème de ions dilués dans une matrice métallique, et n'intervient pas si la matrice est un cristal isolant. On sait que dans ce dernier cas la conductivité est nulle, car

l'application d'un champ électrique provoque deux courants égaux et opposés. C'est une compensation de ce type qui entraîne l'absence d'échange dans un isolant.

Les niveaux d'énergie permise deviennent maintenant:

$$E = S_z \left(g_i \mu_B H_z + \frac{J}{n_0} \langle \sigma_z \rangle \right) \quad (5)$$

où $\langle \sigma_z \rangle$ est la valeur moyenne de la densité de spin électronique au site \vec{R}_n . En se rappelant que l'on peut écrire:

$$\chi_e H_z = \langle \sigma_z \rangle g_e \mu_B \quad (6)$$

où χ_e est la susceptibilité de spin des électrons de conduction et g_e leur facteur g , nous obtenons:

$$E = S_z \mu_B H_z \left(g_i + \frac{J \chi_e}{n_0 g_e \mu_B^2} \right) \quad (7)$$

Nous trouvons un déplacement de raie:

$$\Delta g_i = \frac{J \chi_e}{n_0 g_e \mu_B^2} \quad (8)$$

Cet effet est l'équivalent du déplacement de Knight bien connu en résonance magnétique nucléaire (NMR) dans les métaux. Nous pouvons ainsi déterminer J en mesurant Δg_i et χ_e . Notons qu'en présence d'échange interélectronique c'est bien la susceptibilité augmentée par échange χ_e qui intervient dans la relation (8), et non la susceptibilité « nue », ou susceptibilité des électrons sans interactions, que nous écrivons χ_e^0 (nous utiliserons aussi les notations α et α^0). Un grand nombre de résultats ont été obtenus par divers auteurs et nous renvoyons à une compilation déjà publiée (PETER et al. 1967). Un certain nombre de propriétés physiques dépendent de cet échange entre ions et électrons: moment effectif d'une impureté magnétique diluée dans une matrice métallique, abaissement de la température de transition supraconductrice par dilution de ions magnétiques et anomalies à basse température de la thermopuissance et de la résistivité. Enfin signalons que la résonance paramagnétique électronique ne se limite pas en fait aux ions à l'état S , puisque des résultats ont été obtenus récemment avec des ions Er^{+++} et Yb^{+++} .

Un autre effet de l'échange entre un spin ionique et les spins des électrons de conduction est de donner lieu à un mécanisme de relaxation déjà connu en NMR dans les métaux sous le nom d'élargissement de Korringa (ABRAGAM, 1961, p. 364). Si dans cette dernière référence nous identifions $1/T_1$ avec la mi-largeur à mi-hauteur $D\omega_K$ d'une raie d'absorption mesurée en unités de ω , nous obtenons:

$$D\omega_K = \pi (\Delta g_i)^2 k_B T \quad (9)$$

En présence d'échange interélectronique la quantité $D\omega_K$ est réduite par rapport à la valeur de Korringa donnée par (9) (MORYA, 1963; PETER et al. 1967). Le facteur de réduction ne nous est malheureusement pas connu; les résultats de Morya, qui donne ce facteur en fonction de l'échange interélectronique, ne sont valables que pour un modèle trop simple. Ce fait, et aussi l'effet d'étranglement dont nous parlerons dans le chapitre II, rend très problématique la détermination du paramètre d'échange J au moyen d'une seule mesure d'élargissement.

Cette relaxation de Korringa est toujours présente et constitue dans beaucoup de cas la contribution dominante à l'élargissement, au moins à haute température.

Nous avons vu qu'il y a un certain degré de similitude entre les expériences EPR et NMR. Le point important est que les relations (8) et (9) ne sont valables en EPR que si les électrons de conduction forment un système non résonnant qui dissipe instantanément son énergie dans le réseau. A la différence de ce qui se passe en NMR, les facteurs g des deux systèmes couplés, impuretés magnétiques et électrons de conduction, sont voisins; ceci donne lieu à des effets dynamiques lorsque le taux de dissipation des électrons dans le réseau ne peut plus être considéré comme infini. Ces effets peuvent être compris dans le cadre du modèle du champ moléculaire que nous exposerons au chapitre II. Dans le cas limite de la relaxation très rapide des électrons, ce modèle permet de retrouver la relation (8), tandis que la relation (9) est extérieure au modèle et son inclusion soulève quelques difficultés que nous discuterons.

Dans le chapitre III sera donnée une application où les données expérimentales obtenues avec du LaRu_2 dopé avec des ions Gd^{++} seront analysées à l'aide des résultats du champ moléculaire. Nous verrons qu'à basse température le déplacement et la largeur de raie ne sont plus données par les relations (8) et (9), et les écarts seront expliqués en attribuant une certaine valeur, fonction de la température, au taux de relaxation des électrons vers le réseau.

Enfin dans le chapitre IV nous présenterons des résultats obtenus par résonance ferromagnétique dans des alliages du type PdFe , et nous verrons que le modèle du champ moléculaire permet d'expliquer certaines variations du facteur g observées dans une série d'alliages.

RÉFÉRENCES

- ABRAGAM, A. « Principes du magnétisme nucléaire » *Presses Universitaires de France*, Paris (1961).
MORIYA, T. *J. Phys. Soc. Japan* 18, 516 (1963).
PETER, M., J. DUPRAZ, and H. COTTET, *Helv. Phys. Acta* 40, 301 (1967).

CHAPITRE PREMIER

SYSTÈME DE MESURE

Les techniques utilisées en résonance paramagnétique électronique sont largement répandues et il existe une littérature très abondante. C'est pourquoi nous ne reprendrons pas le sujet. En ce qui concerne les spectromètres, on trouve de nombreuses descriptions dans les articles originaux. Une grande partie de ces descriptions se trouvent aujourd'hui groupées et condensées dans le livre de POOLE (1967, p. 475): « Electron Spin Resonance ». On peut aussi consulter le livre de WILMHURST (1967): « Electron Spin Resonance Spectrometers ».

Nous allons seulement traiter les points particuliers à la résonance dans les métaux et nous décrivons le spectromètre que nous avons construit.

TECHNIQUES DE LA RÉSONANCE DANS LES MÉTAUX

Ondes millimétriques

Les raies de résonance des ions dilués dans les métaux sont souvent très larges. La mi-largeur à mi-hauteur est souvent de 500 à 1000 Gs. Pour mesurer avec précision la position de la raie il est souhaitable que le champ à la résonance soit aussi élevé que possible, disons 10'000 Gs et plus. Avec $g_i = 2$, les fréquences correspondantes sont dans le domaine des ondes millimétriques. Notre fréquence a été choisie en fonction du champ maximum de l'aimant dont on disposait au début de la construction, soit environ 15 kGs. Nous avons donc construit un spectromètre travaillant dans la bande des 8 mm. Pour fixer les idées, indiquons qu'au champ de 12,5 kGs correspondent les fréquences de 35,0 kMc/s et les longueurs d'onde de 8,57 mm.

Effet pelliculaire et mélange de χ' et χ''

Le signal provient de la susceptibilité de l'échantillon dont les parties réelles et imaginaires (dispersion et absorption) sont désignées par χ' et χ'' . Dans l'effet de peau normal, il résulte de la conductivité σ du métal que l'impédance de surface Z est donnée par (KITTEL, 1967, p. 343):

$$Z = (1 - i) \left(\frac{2\pi \omega \mu}{c^2 \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \propto (1 - i) \mu^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec } \mu = 1 + 4\pi(\chi' + i\chi'')$$

En EPR on a $|\chi| \ll 1$, ce qui permet de développer $\mu^{1/2}$:

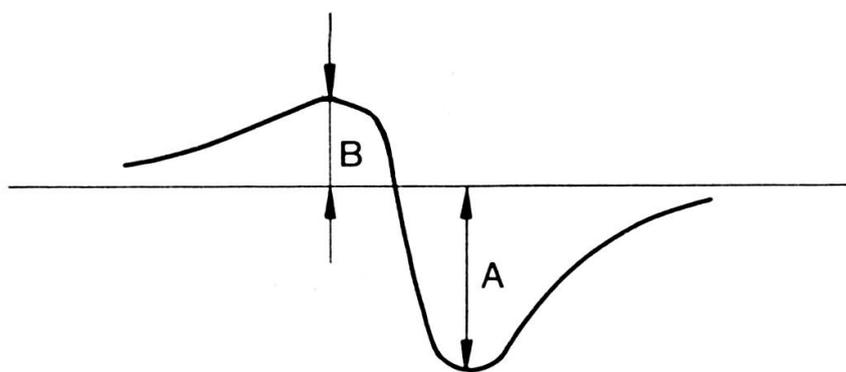
$$Z \propto (1 - i)(1 + 2\pi\chi' + 2\pi\chi''),$$

d'où la puissance P dissipée par une onde plane tombant sur une surface métallique:

$$P \propto (cte + \chi' + \chi'')$$

On voit qu'il résulte de la simple électrodynamique des conducteurs que les parties réelles et imaginaires sont mélangées. Si le spectromètre est réglé de façon à n'obtenir que l'absorption d'un échantillon paramagnétique isolant, alors pour un échantillon métallique nous observons $\chi' + \chi''$.

Les courbes obtenues ont une allure dyssymétrique très caractéristique, et dans le cas où les raies sont lorentziennes, on observe le signal suivant:



Dérivée de $\chi' + \chi''$: ($A/B = 2,55$ pour des raies lorentziennes)

Une telle forme de raie est aussi comprise dans un cas particulier de la théorie de DYSON (1955) pour la résonance des électrons de conduction. Dans notre cas les centres magnétiques, c'est-à-dire les ions dilués, sont fixes. Il suffit de prendre dans la théorie de Dyson le cas limite correspondant à $T_T \gg T_D$, $T_T \gg T_2$ et $T_D \gg T_2$ pour retrouver la forme lorentzienne de $\chi' + \chi''$. T_T est le temps que met le centre magnétique pour traverser l'échantillon, T_D est le temps pour traverser l'épaisseur de peau et T_2 est le temps de relaxation usuel. La première inégalité exprime que l'échantillon est sous forme d'une plaque épaisse, et les deux autres expriment que les centres magnétiques diffusent très lentement, ou à la limite sont fixes.

En fait, nous avons constaté que les raies obtenues sont lorentziennes mais avec un rapport A/B différent du rapport idéal mentionné plus haut. Dans une série de mesures sur un même échantillon et dans un petit domaine de température, on observe la même dyssymétrie, mais tout nouveau réglage du spectromètre entraîne en général un autre rapport A/B . Nous avons attribué les écarts par rapport à 2,55 à des mélanges différents entre χ' et χ'' .

Comme les raies sont très larges, et comme la dérivée de la fonction $(\chi' + \alpha\chi'')$ ne coupe pas l'axe au centre de la raie, il est nécessaire de faire une analyse pour

déterminer le centre. La correction à faire dépend du mélange α . Cette dernière quantité est déterminée par la dissymétrie si la forme de raie est connue. Nous avons utilisé à cet effet deux méthodes.

La première est une méthode graphique. Nous avons tabulé la fonction dérivée de $(\chi' + \alpha\chi'')$ pour un jeu de valeurs α . Ces courbes ont été dessinées sur du papier transparent avec tout un jeu de largeurs de raie. La méthode consiste à superposer au mieux un graphique avec la courbe obtenue sur un enregistreur. L'œil permet très bien de distinguer les défauts de dissymétrie et de choisir le graphique avec la valeur appropriée de α . Ensuite on choisit la largeur qui convient le mieux. Nous avons constaté que les raies mesurées coïncidaient bien avec les raies lorentziennes tabulées.

La deuxième méthode, due à COTTET (communication privée), est dérivée de celle utilisée par PETER et al. (1962). Elle consiste à apprécier la position d'un axe horizontal, à mesurer la dissymétrie, et à partir d'un point caractéristique de la courbe, reporter la correction calculée en vue d'obtenir le centre. Malheureusement les raies sont très larges et les ailes des raies lorentziennes s'étendent très loin; on entend par là que les courbes ne rejoignent l'axe horizontal qu'à plusieurs kGs du centre. Cette affaire est gênante surtout en haut champ, car on est limité par le champ maximum donné par l'aimant (17 kGs). Ainsi il est difficile d'apprécier la position de l'axe horizontal, et la correction calculée par la méthode originale ci-dessus est très sensible au choix subjectif de l'axe horizontal. Nous avons constaté que la méthode due à Cottet (communication privée) donnait en pratique des grandeurs moins dispersées, c'est pourquoi nous l'avons utilisée de préférence.

SPECTROMÈTRE

Détection superhétérodyne

Nous avons choisi ce système en raison de sa haute sensibilité. Il est bien connu que dans un système de détection à basse fréquence la principale limitation à la sensibilité est le bruit en $1/f$ des diodes microondes, d'où l'utilité de détecter un signal à fréquence élevée. Deux moyens sont à disposition: la modulation en haute fréquence (100 kc/s) et la détection superhétérodyne (battement à 30 ou 60 Mc/s avec un oscillateur local).

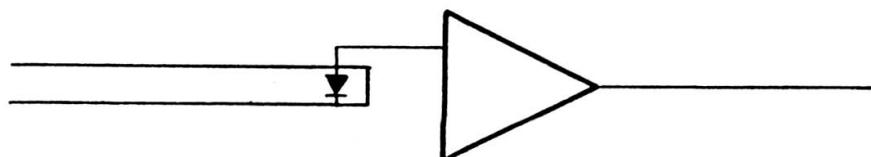
Le gain de sensibilité du deuxième système est très faible, de l'ordre de 1,4 d'après des données Varian (notice pour spectromètres EPR); il est nécessaire de disposer d'un oscillateur local dont la fréquence doit être stable, ce qui entraîne certaines complications.

Par contre, le système de modulation à haute fréquence requiert la présence de bobines à l'intérieur de la cavité à cause de l'effet pelliculaire. Si ce problème est résolu de façon standard pour les cavités 3 cm, il soulève par contre des difficultés en onde millimétrique, où les dimensions de la cavité sont très réduites; il faut aussi

mentionner que l'on désire une modulation de grande amplitude, plusieurs dizaines de Gs, et même plusieurs centaines de Gs, afin de ne pas perdre trop de sensibilité lorsque les raies sont très larges. Pour ces raisons, nous avons opté pour un système de modulation à basse fréquence avec la détection superhétérodyne.

Cristal mélangeur et préamplificateur

Nous donnons quelques détails, car cet ensemble est déterminant pour la sensibilité du spectromètre. Soit le montage suivant, constitué par un support de diode raccordé à un guide d'onde, un cristal mélangeur et un amplificateur à fréquence intermédiaire:

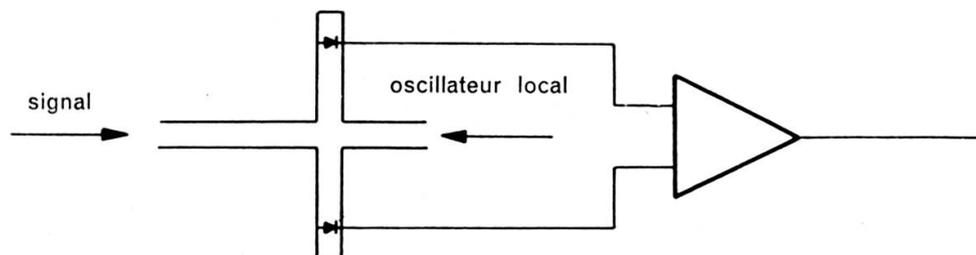


- (i) Le cristal mélangeur reçoit du guide d'onde en plus du bruit thermique une puissance de bruit N_k en provenance de l'oscillateur local.
- (ii) Le cristal mélangeur est caractérisé par un gain de conversion G_c et une température de bruit t .
- (iii) L'amplificateur est caractérisé par un facteur de bruit F_{ampl} et une bande passante Δf . La puissance de bruit qu'il transmet dans une charge est donnée par $F k T f$ où F est le facteur de bruit de l'ensemble. On sait (voir par exemple FEHER, 1957) que F est donné par:

$$F = \frac{G_c N_k + F_{ampl} + t - 1}{G_c}$$

Dans notre cas les valeurs à mettre sont les suivantes:

- (i) Le mélangeur est du type équilibré:



Le système est constitué par un té magique adapté Microwave Associates 759 et de deux supports de diodes accordables MA 539C. Les fluctuations de puissance du klystron local induisent des fluctuations de courant en opposition

de phase dans les diodes, si le signal induit des fluctuations en phase, ou vice-versa. Les fluctuations en provenance du klystron local peuvent être annulées dans une large mesure à l'aide d'un amplificateur avec un circuit d'entrée approprié, de sorte que l'on peut poser $N_k \cong 0$.

- (ii) Les diodes sont des 1 N53B Sylvania données avec $G_c = -6,5 \text{ db}$
et $t = 2$
- (iii) Le préamplificateur est un LEL type IF2679-2. $f_0 = 60 \text{ Mc/s}$, $f = 8 \text{ Mc/s}$, gain = 36 db et $F_{\text{ampl}} = 2,3 \text{ db}$. A l'aide d'un générateur de bruit à diode saturée, nous avons mesuré $F_{\text{ampl}} = 3,0 \text{ db}$.

A l'aide de ces données nous calculons $F \cong 13,4$ et $\sqrt{F} \cong 3,7$. Cette dernière valeur \sqrt{F} intervient dans le calcul de la sensibilité.

Générateurs microondes

Nous avons choisi des klystrons EMI R5146. Puissance typique: 60 mW. Bande de fréquence: 34,2 à 35,6 Mc/s.

Le résonateur est alimenté sous 2 kV et 10 mA, de sorte qu'une seule alimentation stabilisée Philips PP4485 (30 mA) est requise pour le klystron signal et le klystron oscillateur local.

Contrôles automatiques de fréquence

Nous avons au départ deux possibilités. Soit une stabilisation dite extérieure, c'est-à-dire un certain standard de fréquence qui ne soit pas la cavité de mesure; soit une stabilisation où précisément la référence est cette dernière cavité.

Deux arguments jouent en faveur d'un système de stabilisation extérieure. Premièrement le standard peut être conçu à une fréquence beaucoup plus basse que celle du spectromètre, comme celle de 9 kMc/s de la bande des 3 cm. De nombreuses descriptions ont paru dans la littérature et l'on trouve dans le commerce tous les éléments utiles. Certains de ces éléments sont introuvables dans la bande des 8 mm, comme la cavité de référence en Invar et avec réglage très fin de l'accord.

Ensuite, on connaît certains cas dans lesquels une stabilisation sur cavité de mesure fonctionne mal. Dans notre cas d'échantillons métalliques, le facteur de qualité est fortement réduit, de sorte qu'il serait difficile de construire une stabilisation efficace.

Nous avons donc construit un générateur de fréquence très stable connu sous le nom de « Pound — IF Stabilization System » et décrit par Pound dans le livre édité par MONTGOMERY (1947) p. 58. Le klystron est un 2K25, les composants sont d'origine Philips, à l'exception d'un déphaseur Sanders. Nous avons réalisé tous les circuits électroniques commandant le système. L'ensemble peut travailler à la fréquence de 8,75 kMc/s, de sorte que son 4^e harmonique tombe au milieu de la bande

utile pour notre spectromètre. Les déviations de fréquence relatives, mesurées dans l'intervalle d'une heure, ne dépassent pas $5 \cdot 10^{-6}$.

Le contrôle automatique du klystron signal est obtenu au moyen d'un simple circuit discriminateur de fréquence, semblable à ceux utilisés dans les récepteurs en modulation de fréquence, et qui travaille à la fréquence de 30 Mc/s. L'élément permettant d'obtenir le battement entre le 4^e harmonique du générateur 3m et le klystron signal 8 mm est un générateur d'harmoniques et mélangeur Douglas Microwave 249 XT.

Nous avons entièrement réalisé les circuits électroniques commandant le klystron signal et le klystron oscillateur local. Pour ce dernier système la fréquence de battement est de 60 Mc/s.

Spectromètre

Nous donnons dans la figure I-1 un schéma général du spectromètre. Les éléments microondes sont pour la plupart d'origine Microwave Associates; les exceptions sont les lignes unidirectionnelles d'origine Philips ou Ferrotec, et la cavité ondemètre Philips. En principe c'est un système conventionnel pour cavité en réflexion. L'élément isolant le signal réfléchi du signal incident est un té magique adapté Microwave Associates MA759. Dans le bras opposé à la cavité, on trouve un atténuateur et un piston de court-circuit. Ce système fournit une onde, réglable en amplitude et en phase, qui se superpose à l'onde réfléchie par la cavité. On peut ainsi équilibrer la part du signal provenant du défaut d'adaptation de la cavité.

Le spectromètre présente la particularité d'avoir deux canaux à fréquences intermédiaires (cristaux mélangeurs et préamplificateurs). L'un est obtenu par battement entre l'oscillateur local et l'onde réfléchie par la cavité. Il donne, en amplitude et en phase, les variations de susceptibilité de l'échantillon. Dans le deuxième canal, le battement est obtenu avec une fraction de l'onde du klystron émetteur prélevée immédiatement après celui-ci. Ce deuxième canal est donc indépendant de la cavité de mesure et fournit une fréquence d'amplitude et de phase constantes, que nous pouvons appeler « référence ». La détection à fréquence intermédiaire est du type synchrone (phase sensitive detector). La référence pour ce détecteur est bien sûr le deuxième canal. Dans ces conditions, il est possible de détecter soit la composante χ' , soit la composante χ'' , ou un mélange. Le réglage se fait à l'aide du déphaseur incorporé dans le circuit microonde du deuxième canal. Les critères pour le réglage sont le minimum de bruit et la forme de raie d'un échantillon marqueur (DPPH).

Dans la figure I-2 nous donnons un schéma simplifié de l'ensemble du dispositif de mesure. La cavité est du type cylindrique TE_{011} à axe vertical. Le trou de couplage est dans la paroi supérieure. Un petit piston de faible diamètre, commandé de l'extérieur du dewar, permet de corriger les variations de fréquence lors des mesures

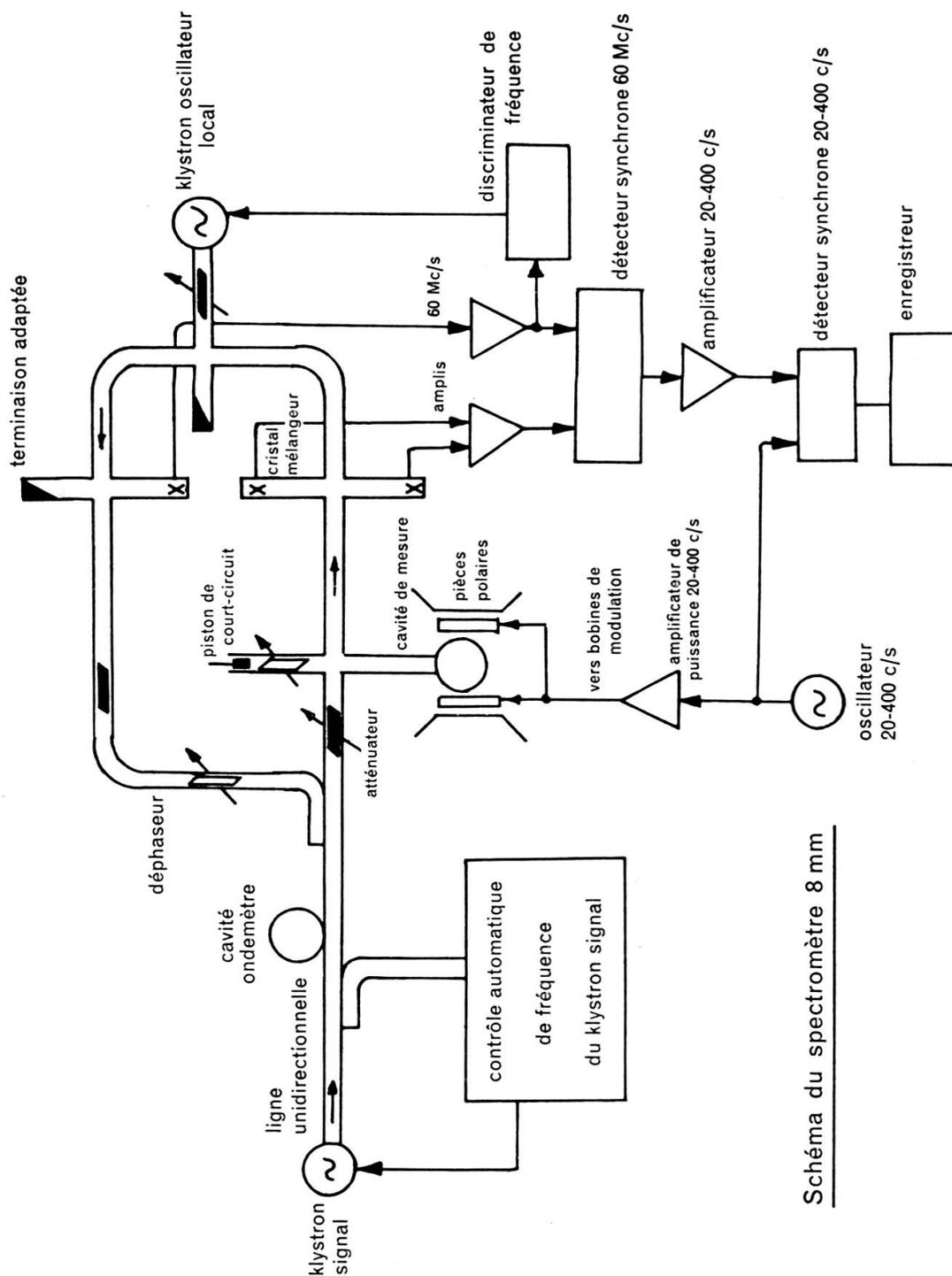


FIG. I-1.

($\nu = 35 \text{ kMc/s}$ $H = 12,5 \text{ kGs}$ pour $g = 2$)

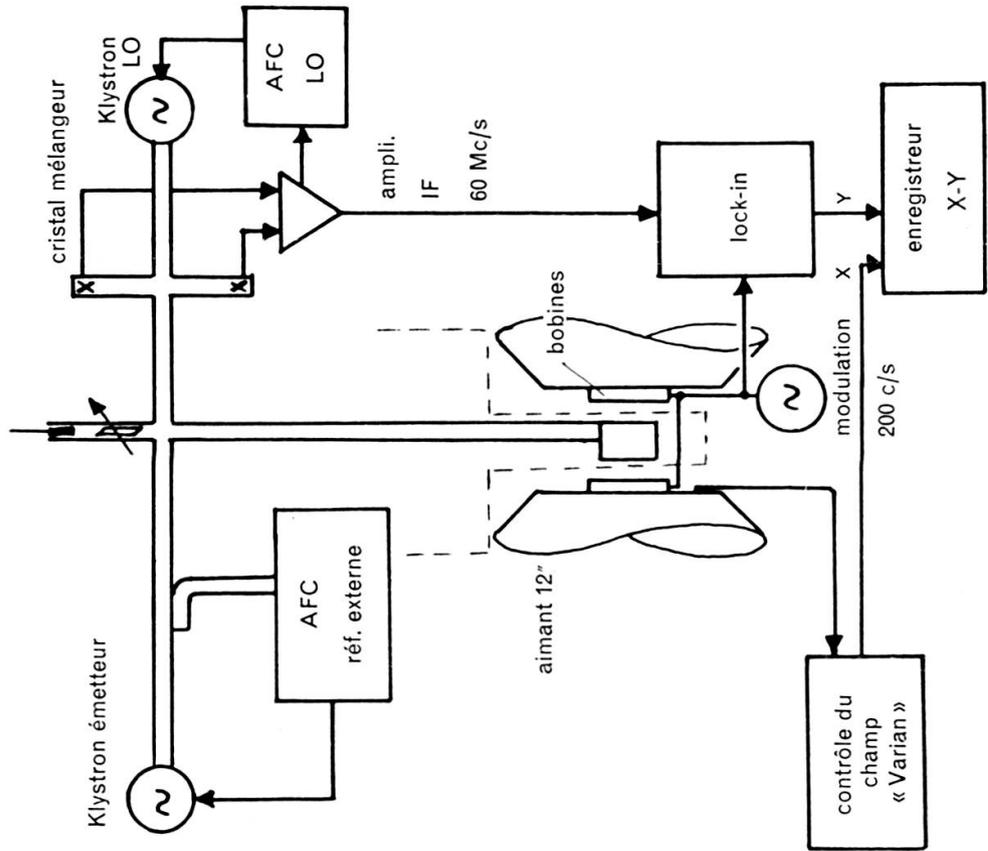
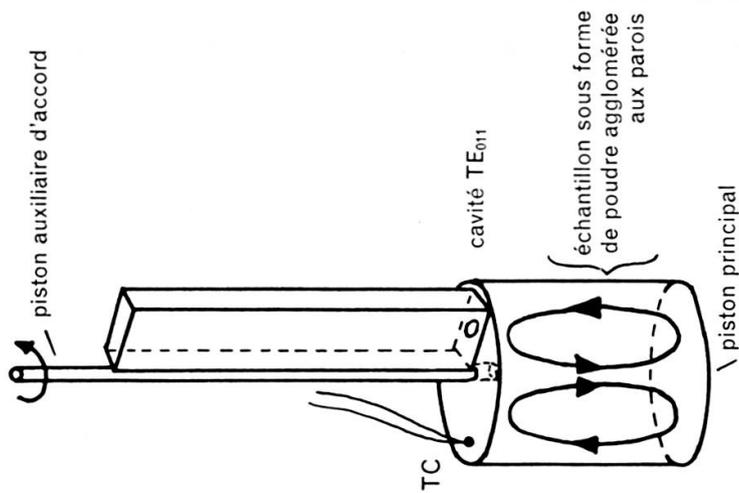


FIG. I-2.

à température variable, la fréquence du spectromètre restant fixe. L'échantillon est sous forme de poudre déposée sur les parois. Le liant est de la vaseline.

Le cryostat est un dewar métallique Andonian avec une enceinte d'échange (option 25). Le contrôle de température est obtenu en faisant varier la pression du gaz d'échange, qui est en principe de l'hélium pour les mesures à la température de l'hélium liquide. Il est aussi convenable d'utiliser le corps de chauffe partie intégrante de la cavité, particulièrement pour les températures de 20 à 70° K. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple AuFe fixé dans un trou percé dans les parois de la cavité. Le diamètre intérieur est de 20,6 mm et le diamètre extérieur de 34 mm.

L'aimant est un Varian 12" V-3603. L'entrefer excessif (41,6 mm) est dû à une servitude qui nous obligeait à prévoir la possibilité de faire des mesures avec une sonde NMR Varian de dimensions correspondantes, ce qui limite le champ maximum à 17 kGs. Le contrôle de l'aimant est du type Fielddial Mk. I qui impose un balayage linéaire en champ. Un enregistreur Varian XY est couplé avec le Fielddial ce qui permet d'avoir des enregistrements où l'axe horizontal donne directement le champ magnétique. Les mesures de g se font avec les données du Fielddial et un marqueur (DPPH).

RÉFÉRENCES

- FEHER, G. *Bell Syst. Techn. J.* 36, 449 (1957).
KITTEL, C. « Théorie quantique du solide », Dunod, Paris (1967).
MONTGOMERY, C. G. (editor). « Technique of Microwave Measurements », McGraw-Hill, New York (1947).
PETER, M., D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK, and R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev.* 126, 1395 (1962).
POOLE, C. P. « Electron Spin Resonance », Intersciences Publishers, New York (1967).
WILMHURST, T. H. « Electron Spin Resonance Spectrometers », Hilger, London (1967).
-

CHAPITRE II

MODÈLE DU CHAMP MOLÉCULAIRE POUR
LE COUPLAGE IONS-ÉLECTRONS

1. INTRODUCTION

Des expériences précédentes (PETER et al. 1962; SHALTIEL et al. 1964) ont mis en évidence un des effets dynamiques, à savoir un fort élargissement à basse température dû au fait que les électrons de conduction constituent un système résonnant couplé avec celui des ions, et avec un taux de dissipation dans le réseau qui ne peut pas être considéré comme infini. Un autre effet dynamique est que le déplacement de la raie de résonance n'est plus simplement proportionnel à la susceptibilité statique des électrons. Ces effets ont été étudiés par une analyse quantique (GIOVANNINI et al. 1966; GIOVANNINI, 1968). Le point important est que les effets dynamiques peuvent être abordés par une voie phénoménologique: elle consiste à décrire les propriétés de résonance des électrons et des ions à l'aide de deux équations de Bloch, où le couplage entre les deux systèmes figure sous forme de champs moléculaires. L'idée d'écrire un tel système n'est pas nouvelle; elle a permis par exemple à WANGSNES (1953) de calculer le facteur g de deux systèmes ferromagnétiques couplés. Le souci d'inclure dans les équations de Bloch des termes de relaxation appropriés est récent: HASEGAWA (1959); PETER et al. (1967), GIOVANNINI (1967), et COTTET et al. (1968), avec des termes de relaxation plus satisfaisants.

La réponse complète du système ions-électrons est obtenue sous forme d'une fonction de susceptibilité, valable aussi bien dans le cas statique que dans le cas dynamique.

2. LE MODÈLE

On considère un système d'électrons de conduction caractérisés par leur aimantation \vec{m} , un système de ions caractérisés par \vec{M} , une constante de couplage ion-ions λ_{ii} , électrons-électrons λ_{ee} et ions-électrons λ_{ie} , et enfin un champ extérieur \vec{f} .

$(\vec{f} + \lambda_{ee}\vec{m} + \lambda_{ie}\vec{M})$ est le champ agissant sur les électrons.

$(\vec{f} + \lambda_{ii}\vec{M} + \lambda_{ie}\vec{m})$ est le champ agissant sur les ions.

Cas statique

Si α^0 est la susceptibilité nue des électrons itinérants, et β^0 la quantité correspondante pour les ions, on peut écrire:

$$\left. \begin{aligned} m_z &= \alpha^0 (f_z + \lambda_{ee} m_z + \lambda_i^0 M_z) \\ M_z &= \beta^0 (f_z + \lambda_{ii} M_z + \lambda_{ie} m_z) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Les équations (1) peuvent être réécrites:

$$\left. \begin{aligned} m_z &= \alpha (f_z + \lambda_{ie} M_z) \\ M_z &= \beta (f_z + \lambda_{ie} m_z) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\alpha^0}{1 - \lambda_{ee} \alpha^0} \quad (3)$$

$$\text{et } \beta = \frac{\beta^0}{1 - \lambda_{ii} \beta^0} \quad (4)$$

α est la susceptibilité augmentée par l'échange λ_{ee} entre les électrons, et β est la quantité correspondante pour les ions (Nous pouvons aussi utiliser les notations χ_e et χ_i).

De la résolution du système (2) nous obtenons m_z , M_z et la susceptibilité totale χ_z du système ions-électrons:

$$\frac{m_z}{f_z} = \frac{1 + \lambda_{ie} \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \alpha \quad (5)$$

$$\frac{M_z}{f_z} = \frac{1 + \lambda_{ie} \alpha}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \beta \quad (6)$$

$$\chi_z = \frac{M_z + m_z}{f_z} = \frac{\alpha + \beta + 2\lambda_{ie} \alpha \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} = \alpha + \frac{\beta (1 + \lambda_{ie} \alpha)^2}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \quad (7)$$

Remarques:

- (i) Les grandeurs mesurables sont α pour la matrice hôte et χ_z pour l'alliage avec les impuretés magnétiques. β n'est pas directement accessible à l'expérience.
- (ii) Si $\lambda_{ie} \rightarrow 0$, alors $m_z/f_z \rightarrow \alpha$, $M_z/f_z \rightarrow \beta$, $\chi_z \rightarrow \alpha + \beta$. En parlant par exemple des ions, il importe de ne pas confondre M_z/f_z avec β , ces deux quantités ne sont égales qu'en l'absence de couplage avec les électrons.
- (iii) Si $\lambda_{ee} \rightarrow 0$, alors $\alpha \rightarrow \alpha^0$.

On remarque que pour les électrons la susceptibilité augmentée par échange est égale à la susceptibilité nue multipliée par un facteur que l'on peut identifier à celui de Stoner.

- (iv) Si $\lambda_{ii} \rightarrow 0$, alors $\beta \rightarrow \beta^0$.
- (v) Si $(1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) \rightarrow 0$, alors les aimantations m_z et M_z peuvent exister spontanément sans champ extérieur et l'on obtient ainsi une *limite ferromagnétique*. Le modèle développé ici n'est valable que pour la région paramagnétique.
- (vi) Si $\lambda_{ie} < 0$, il peut arriver à basse température que m_z soit *néгатif*, puisque si $T \searrow$, $\beta \nearrow$ et d'après (5) $m_z < 0$ si $\lambda_{ie} \beta < -1$. Cette remarque jouera un rôle dans la discussion de la loi de bilan détaillé.
- (vii) Il est naturel d'admettre que la susceptibilité nue des ions suit la loi de Curie $\beta^0 = C/T$. Alors l'équation (4) prend la forme de Curie-Weiss $\beta = C/(T - \lambda_{ii}C)$ et la susceptibilité (7) du système ions-électrons devient:

$$\chi_z = \alpha + \frac{C(1 + \lambda_{ie} \alpha)^2}{T - C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2 \alpha)} \quad (8)$$

$(\chi_z - \alpha)^{-1}$ n'est plus fonction linéaire de la température dans le cas où α dépend de la température. En se rappelant que la constante de Curie est proportionnelle au carré du moment effectif paramagnétique, on peut aussi écrire:

$$\mu_{eff} = \mu_{eff}^* (1 + \lambda_{ie} \alpha) \quad (9)$$

L'astérisque désigne le moment sans effet d'échange λ_{ie} . Ces équations ont déjà été données par de nombreux auteurs, par exemple la forme (8) se trouve implicitement dans l'article d'OWEN et al. (1957). La mesure de l'échange λ_{ie} peut se faire à l'aide de l'une des relations (8) ou (9). L'emploi de cette dernière se fait usuellement dans un petit domaine de température et requiert la connaissance précise de la concentration, de sorte que le résultat est facilement erroné. Tandis qu'à l'aide de la relation (8), si l'on a une forte dépendance de température pour la susceptibilité α , la courbure observée sur un graphique $(\chi_z - \alpha)^{-1}$ en fonction de la température permet de déterminer λ_{ie} sans connaître la concentration. Enfin la constante λ_{ii} est déterminée de façon indépendante, puisqu'elle ne fait qu'une translation et n'agit pas sur la courbure.

Cas dynamique

Nous décrivons les propriétés de résonance par les équations bien connues pour deux systèmes de spins couplés (Voir par exemple VONSOVSKII, 1966, p. 174): μ_B est le magnéton de Bohr, g_i et g_e sont les facteurs g des ions et des électrons (Les quantités μ_B et g sont prises positives; les signes de (10) tiennent compte de ce que les moments cinétiques et magnétiques sont opposés). Dans une discussion due à

GIOVANNINI (1967), et aussi COTTET et al. (1968), on montre que \vec{R}_i et \vec{R}_e doivent satisfaire aux conditions suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= -g_i\mu_B [\vec{M} \times (\vec{f} + \lambda_{ie}\vec{m})] + \vec{R}_i \\ \frac{d\vec{m}}{dt} &= -g_e\mu_B [\vec{m} \times (\vec{f} + \lambda_{ie}\vec{M})] + \vec{R}_e \end{aligned} \tag{10}$$

(i) Ils doivent dépendre explicitement de δ_{ie} , δ_{ei} , δ_{iL} et δ_{eL} , qui sont respectivement les taux de relaxation des ions vers les électrons, des électrons vers les ions, des ions vers le réseau et des électrons vers le réseau (Voir fig. II-1). L'introduction de δ_{ie} et δ_{ei} est essentielle pour obtenir l'effet d'étranglement de la relaxation, discuté par HASEGAWA (1959) et mis en évidence par la résonance du Mn^{++} dans le Cu (GOSSARD et al. 1967) et dans l'Ag (GOSSARD et al. 1968).

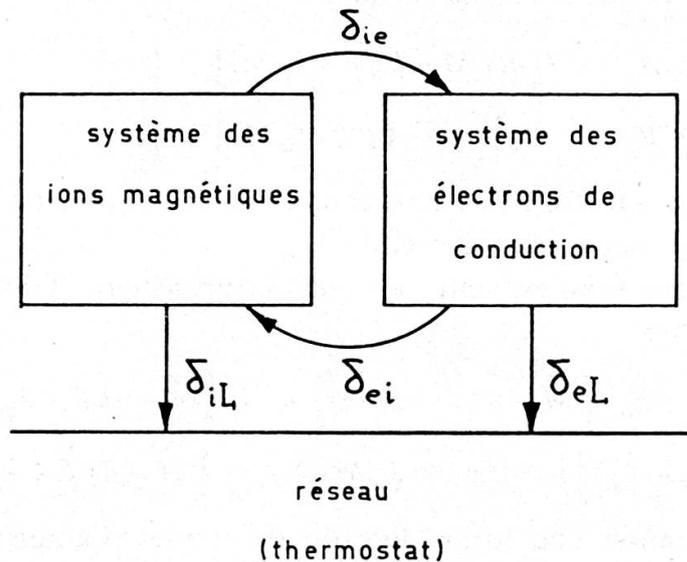


FIG. II-1. — Représentation des chemins de relaxation des ions vers le réseau (iL), des ions vers les électrons (ie), des électrons vers les ions (ei) et des électrons vers le réseau (eL).

(ii) Si $\delta_{iL} = \delta_{eL} = 0$, et si $g_i = g_e$, on doit avoir $\vec{R}_i + \vec{R}_e = 0$, en vertu du fait qu'une interaction d'échange seule ne doit pas avoir d'effet sur la forme d'une raie de résonance (KITTEL et MITCHELL, 1956; GIOVANNINI, 1968).

(iii) L'énergie absorbée doit être définie positive.

(iv) Lorsque le champ extérieur \vec{f} est constant, \vec{M} et \vec{m} doivent tendre vers leurs valeurs d'équilibre données par les équations statiques.

Des termes de relaxation, répondant partiellement aux exigences ci-dessus, ont été discutés par les auteurs suivants:

a) WANGSNES (1958) a pris les termes de LANDAU et LIFSHITZ (1935) et a montré qu'il était essentiel d'inclure les champs moléculaires en vue de satisfaire à la condition (iii):

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_i &= -\delta_i \vec{M} \times [\vec{M} \times (\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{m})] \\ \vec{R}_e &= -\delta_e \vec{M} \times [\vec{M} \times (\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M})] \end{aligned} \right\}$$

b) HASEGAWA (1959) a utilisé les équations suivantes:

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_i &= -\delta_{ie} \vec{M} + \delta_{ei} \vec{m} \\ \vec{R}_e &= -\delta_{ei} \vec{m} + \delta_{ie} \vec{M} - \delta_{eL} [\vec{m} - \alpha(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M})] \end{aligned} \right\}$$

Ces termes satisfont à la condition (ii) et il est très facile de les compléter de façon à satisfaire à la condition (i). Cependant le calcul explicite de Giovannini (COTTET et al. 1968) montre que la condition (iii) n'est pas remplie.

c) PETER et al. (1967) ont utilisé les formes:

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_i &= -\delta_i [\vec{M} - \beta(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{m})] \\ \vec{R}_e &= -\delta_e [\vec{m} - \alpha(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M})] \end{aligned} \right\}$$

Ces équations ne satisfont pas aux conditions (i) et (ii); en particulier l'effet d'étranglement ne peut pas être prédit.

En effectuant une synthèse entre les auteurs précédents, Giovannini a montré que l'on peut prendre:

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_i &= -(\delta_{ie} + \delta_{iL}) [\vec{M} - \beta(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{m})] + \delta_{ei} [\vec{m} - \alpha(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M})] \\ \vec{R}_e &= -(\delta_{ei} + \delta_{eL}) [\vec{m} - \alpha(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M})] + \delta_{ie} [\vec{M} - \beta(\vec{f} + \lambda_{ie} \vec{m})] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Ces relations sont aussi une forme linéaire de termes d'amortissement du type Landau et Lifshitz comme sous point a). L'équivalence est obtenue avec l'approximation des petits angles ($|\vec{M}| = M_z$ et $|\vec{m}| = m_z$). Toujours d'après le calcul de Giovannini (COTTET et al. 1968), la condition (iii) n'est satisfaite que si et seulement si:

$$\boxed{\alpha \delta_{ei} = \beta \delta_{ie}} \quad (12)$$

Dans le cadre de notre modèle, cette relation est une forme exacte de la loi de bilan détaillé; HASEGAWA (1959) l'avait donnée sous la forme:

$$m_z \delta_{ei} = M_z \delta_{ie} \quad (13)$$

Cette équation satisfaisait à ses équations de mouvement prises à la limite statique. Si l'on néglige le couplage ions-électrons ($|\lambda_{ie}| \ll \alpha$ et $|\lambda_{ie}| \ll \beta \ll 1$), alors selon (5) et (6) les formes (12) et (13) sont équivalentes. Mais en présence de l'échange λ_{ie}

il peut arriver à basse température que m_z soit négatif, alors que M_z reste positif, de sorte que la relation (13) conduit à un résultat absurde et doit être rejetée. Enfin si $\lambda_{ee} = \lambda_{ii} = 0$, la relation (12) devient:

$$\alpha^0 \delta_{ei} (\lambda_{ee} = \lambda_{ii} = 0) = \beta^0 \delta_{ie} (\lambda_{ie} = \lambda_{ii} = 0) \quad (14)$$

Dans ce cas particulier la loi de bilan détaillé a été démontrée par le calcul direct des quantités δ définies ci-dessus (HASEGAWA, 1959; OVERHAUSER, 1953).

Enfin il apparaît de façon évidente que la condition (iv) est satisfaite, de sorte que nous pouvons nous attendre à ce que la susceptibilité dynamique tende vers la susceptibilité statique si la fréquence tend vers zéro.

Résolution des équations de résonance

On pose:

$$\left. \begin{aligned} \vec{H}_0 &= \vec{f} + \lambda_{ie} \vec{m} \\ \vec{h}_0 &= \vec{f} + \lambda_{ie} \vec{M} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Le système (10), avec les termes de relaxation (11), s'écrit:

$$\left. \begin{aligned} \dot{\vec{M}} &= -g_i \mu_B (\vec{M} \times \vec{H}_0) - (\delta_{ie} + \delta_{iL}) (\vec{M} - \beta \vec{H}_0) + \delta_{ei} (\vec{m} - \alpha \vec{h}_0) \\ \dot{\vec{m}} &= -g_e \mu_B (\vec{m} \times \vec{h}_0) - (\delta_{ei} + \delta_{eL}) (\vec{m} - \alpha \vec{h}_0) + \delta_{ei} (\vec{M} - \beta \vec{H}_0) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

On pose

$$f_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (f_x \pm i f_y), \quad M_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_x \pm i M_y) \text{ et } m_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (m_x \pm i m_y).$$

Ces quantités sont proportionnelles à $\exp(+i\omega t)$ et sont supposées beaucoup plus petites que f_z , M_z et respectivement m_z ; selon cette approximation usuelle, M_z et m_z restent aussi constantes. En se rappelant que si $\vec{p} \times \vec{q} = \vec{r}$, alors $r_+ = i(q_+ p_z - p_+ q_z)$ etc, et l'équation pour les ions donne:

$$\begin{aligned} \omega M_+ &= -g_i \mu_B (H_{0+} M_z - M_+ H_{0z}) + i(\delta_{ie} + \delta_{iB}) (M_+ - \beta H_{0+}) - \\ &\quad - i\delta_{ei} (m_+ - \alpha h_{0+}) \\ &= M_+ [-g_i \mu_B H_{0z} - i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + \omega] = \\ &= [-g_i \mu_B M_z - i\beta(\delta_{ie} + \delta_{iL})] H_{0+} - i\delta_{ei} (m_+ - \alpha h_{0+}) \end{aligned}$$

On développe H_{0+} et h_{0+} et l'on groupe les termes en M_+ et m_+ :

$$\begin{aligned} &M_+ [-g_i \mu_B H_{0z} - i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) - i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei} + \omega] + \\ &+ m_+ [g_i \mu_B \lambda_{ie} M_z + i\lambda_{ie} \beta (\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\delta_{ei}] = \\ &= f_+ [-g_i \mu_B M_z - i\beta(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\alpha \delta_{ei}] \end{aligned}$$

On pose :

$$\left. \begin{aligned}
 \omega_i &= g_i \mu_B f_z & b &= g_e \mu_B \lambda_{ie} M_z \\
 \omega_e &= g_e \mu_B f_z & a &= g_i \mu_B \lambda_{ie} m_z \\
 \varepsilon_i &= \omega_i + a + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei} \\
 \varepsilon_e &= \omega_e + b + i(\delta_{ei} + \delta_{eL}) + i\lambda_{ie} \beta \delta_{ie} \\
 \zeta_i &= (g_i/g_e) b + i\lambda_{ie} \beta (\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\delta_{ei} \\
 \zeta_e &= (g_e/g_i) a + i\lambda_{ie} \alpha (\delta_{ei} + \delta_{eL}) + i\delta_{ie} \\
 \eta_i &= \frac{1}{\lambda_{ie}} [(g_i/g_e) b + i\lambda_{ie} \beta (\delta_{ie} + \delta_{iL}) - i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei}] \\
 \eta_e &= \frac{1}{\lambda_{ie}} [(g_e/g_i) a + i\lambda_{ie} \alpha (\delta_{ei} + \delta_{eL}) - i\lambda_{ie} \beta \delta_{ie}]
 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

La symétrie des expressions permet d'écrire aussi l'équation des électrons en changeant partout l'indice e par i , α par β , a par b , m_+ par M_+ et vice-versa :

$$\left. \begin{aligned}
 M_+ (\omega - \varepsilon_i) + m_+ \zeta_i &= -f_+ \eta_i \\
 m_+ (\omega - \varepsilon_e) + M_+ \zeta_e &= -f_+ \eta_e
 \end{aligned} \right\}$$

On a ainsi un système de deux équations à deux inconnues M_+ et m_+ , et l'on peut calculer la susceptibilité transverse totale, c'est-à-dire la réponse du système de ions paramagnétiques en présence des électrons de conduction :

$$\chi_+ = \frac{M_+ + m_+}{f_+} = \frac{\eta_i (\varepsilon_e + \zeta_e - \omega) + \eta_e (\varepsilon_i + \zeta_i - \omega)}{(\varepsilon_i - \omega)(\varepsilon_e - \omega) - \zeta_i \zeta_e} \quad (18)$$

Remarques :

- (i) On contrôle aisément que l'on retrouve la susceptibilité χ_+ donnée par PETER et al. (1967) en faisant $\delta_{ie} = \delta_{ei} = 0$.
- (ii) On contrôle encore que l'identité suivante est bien satisfaite : $\chi_+ (\omega=0) \equiv \chi_z$, c'est à dire que l'on retrouve la susceptibilité statique donnée en (7). Le calcul est purement algébrique, mais un peu long ; c'est pourquoi il est donné dans l'appendice A. Le point intéressant est que la cohérence du modèle n'est pas mise en défaut. En effet considérons un système isotrope ; nous appliquons un champ selon Oz, mais sans saturer le système. Puis nous appliquons un champ transverse fixe. Le fait que le système réponde avec une susceptibilité χ_+ égale à la susceptibilité χ_z exprime que l'isotropie du système paramagnétique est conservée. On s'attend à ce que cela ne soit plus vrai lorsqu'on s'approche de la transition ferromagnétique où apparaissent des effets de saturation.

3. PÔLES DE χ_+ ET CAS LIMITES

Les parties réelles et imaginaires des pôles nous donnent une indication sur la position et la largeur des raies, d'où l'intérêt de résoudre l'équation séculaire; celle-ci est du second degré en ω ; nous avons donc deux pôles qui correspondent aux deux modes du système:

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon_i - \omega)(\varepsilon_e - \omega) - \zeta_i \zeta_e &= 0 \\
 \omega^2 - (\varepsilon_i + \varepsilon_e) \omega + \varepsilon_i \varepsilon_e - \zeta_i \zeta_e &= 0 \\
 \omega_{1,2} &= \frac{1}{2} (\varepsilon_i + \varepsilon_e) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)^2 + 4\zeta_i \zeta_e}
 \end{aligned} \tag{19}$$

CAS PARTICULIER: *Systèmes ioniques et électroniques avec même facteur g_0*

C'est une approximation utile pour les ions S qui ont un facteur g_0 très voisin de 2, et par conséquent de la résonance des électrons libres.

$$\left. \begin{aligned}
 \text{On pose } \omega_0 &= g_0 \mu_B f_z, \quad b = g_0 \mu_B \lambda_{ie} M_z, \quad a = g_0 \mu_B \lambda_{ie} m_z \\
 \text{et } E_i &= a + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei} \\
 E_e &= b + i(\delta_{ei} + \delta_{eL}) + i\lambda_{ie} \beta \delta_{ie}
 \end{aligned} \right\} \tag{20}$$

$$\omega_{1,2} = \omega_0 + \frac{1}{2} (E_i + E_e) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_i - E_e)^2 + 4(E_i - i\delta_{iL} + i\lambda_{ie} \alpha \delta_{eL}) \cdot (E_e - i\delta_{eL} + i\lambda_{ie} \beta \delta_{iL})} \tag{21}$$

Pour les calculs numériques, cette dernière forme se prête bien à l'emploi de grandeurs réduites en divisant tout par ω_0 .

CAS LIMITES: a) *Couplage nul*: $\lambda_{ie} = 0$

On évite des difficultés en admettant que δ_{ie} et $\delta_{ei} \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \omega_i + i\delta_{iL} \text{ décrit la résonance des ions seuls} \\
 \omega_2 &= \omega_e + i\delta_{eL} \quad \gg \quad \gg \quad \gg \quad \text{électrons} \quad \gg
 \end{aligned}$$

L'interaction λ_{ie} mélange donc les modes des ions et des électrons. Si le couplage est faible, le pôle ω_1 peut être attribué à la résonance des ions perturbée par les électrons de conduction et vice-versa.

b) *Relaxation rapide des électrons de conduction* : $\delta_{eL} = \infty$

Cette situation se présente au moins dans les métaux où la résonance des électrons de conduction n'est pas observée; il n'y a qu'une raie décrite par ω_1 . L'équation séculaire peut s'écrire:

$$\omega_1 = \varepsilon_i - \frac{\zeta_i \zeta_e}{\varepsilon_e - \omega_1}$$

$$\lim_{\delta_{eL} \rightarrow \infty} \omega_1 = \varepsilon_i - \lambda_{ie} \alpha \zeta_i =$$

$$\begin{aligned} &= \omega_i + a + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) - \lambda_{ie} \alpha \left[\frac{g_i}{g_e} b + i \lambda_{ie} \beta (\delta_{ie} + \delta_{iL}) \right] = \\ &= \omega_i \left(1 + \lambda_{ie} \alpha \frac{1 + \lambda_{ie} \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \right) + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) - \\ &\quad - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta \left[\omega_i \left(1 + \lambda_{ie} \alpha \frac{1 + \lambda_{ie} \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \right) + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) \right] = \\ &= \left[\omega_i \left(1 + \lambda_{ie} \alpha \frac{1 + \lambda_{ie} \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \right) + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) \right] (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) = \\ &= \omega_i (1 + \lambda_{ie} \alpha) + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) \end{aligned}$$

$Re \omega_1 = (1 + \lambda_{ie} \alpha) \omega_i$	$=$ position de la raie de résonance des ions	(22)
$Im \omega_1 = (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) (\delta_{ie} + \delta_{iL})$	$=$ largeur » » » » » » »	

Si l'on écrit que la position de la raie est donnée par $(g_i + \Delta g_i) \mu_B f_z$:

$\frac{\Delta g_i}{g_i} = \lambda_{ie} \alpha = \text{déplacement relatif}$	(23)
---	------

On retrouve le résultat bien connu du déplacement de raie proportionnel à une constante de couplage et à la susceptibilité statique des électrons de conduction. En comparant avec le résultat (8) de l'introduction, on trouve:

$$\lambda_{ie} = \frac{1}{n_0 g_e g_i \mu_B^2} J \left\{ \begin{array}{l} J = \text{paramètre d'échange} \\ n_0 = \text{nombre de sites réticulaires par unité de volume} \end{array} \right\} \quad (24)$$

On illustre bien la situation physique en calculant directement les limites (22) à partir des équations de Bloch (16). L'équation relative aux électrons se réduit à $\vec{m} = \alpha \vec{h}_0$ si $\delta_{eL} \rightarrow \infty$, et l'équation relatif aux ions donne:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{M}} &= -g_i\mu_B \left[\vec{M} \times (\vec{f} + \lambda_{ie}\alpha\vec{f} + \lambda_{ie}^2\alpha\vec{M}) \right] - \\ &\quad - (\delta_{ie} + \delta_{iL}) \left[\vec{M} - \beta(\vec{f} + \lambda_{ie}\alpha\vec{f} + \lambda_{ie}^2\alpha\vec{M}) \right] \\ \dot{\vec{M}} &= -g_i\mu_B(1 + \lambda_{ie}\alpha) (\vec{M} \times \vec{f}) - (\delta_{ie} + \delta_{iL}) (1 - \lambda_{ie}^2\alpha\beta) \left(\vec{M} - \frac{M_z}{f_z} \vec{f} \right)\end{aligned}$$

On voit que le terme $\lambda_{ie}\alpha\vec{M}$, relatif à la polarisation des électrons induite par les ions, ne donne aucune contribution au déplacement de raie, au contraire du terme $\lambda_{ie}\alpha\vec{f}$, relatif à la polarisation induite par le champ extérieur.

A haute température, c'est-à-dire bien au-dessus de la limite ferromagnétique avec $(1 - \lambda_{ie}^2\alpha\beta) \cong 1$, et si $\delta_{iL} = 0$, la largeur de raie est donnée selon (22) par δ_{ie} . Si de plus $\lambda_{ii} = \lambda_{ee} = 0$, nous avons les mêmes hypothèses que dans le calcul de Korringa, et nous pouvons identifier δ_{ie} avec l'élargissement de Korringa (ABRAGAM, 1961, p. 364).

c) *Systèmes ioniques et électroniques isolés du réseau* : $\delta_{iL} = \delta_{eL} = 0$
(extrême « Bottleneck »)

Cas particulier $g_i = g_e = g_0$

Il s'agit d'un cas extrême de l'effet d'étranglement de la relaxation discuté plus loin. On obtient de (21):

$$\begin{aligned}\omega_{1,2} &= \omega_0 + \frac{1}{2}(E_i + E_e) \pm \frac{1}{2}(E_i + E_e) \\ \omega_1 &= \omega_0 + a + b + i(1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei} + i(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} \\ \omega_2 &= \omega_0\end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned}\omega_{1,2} \\ \omega_1 \\ \omega_2\end{aligned}} \right\} \quad (25)$$

Les pôles ne peuvent plus être attribués séparément aux ions et aux électrons. On obtient en particulier une résonance sans déplacement ni élargissement décrite par le pôle ω_2 . On peut s'étonner de ce que le pôle ω_1 contienne une partie imaginaire, ce qui correspondrait à première vue à une absorption d'énergie contraire à l'hypothèse, puisque $\delta_{iL} = \delta_{eL} = 0$. En fait le calcul montre que ω_1 est aussi un zéro du numérateur, de sorte que dans l'expression de χ_+ le terme $(\omega - \omega_1)$ apparaissant en haut et en bas peut se simplifier et le dénominateur se réduit à $(\omega - \omega_2)$. On obtient donc une seule résonance sans absorption d'énergie. En effet selon (18) le numérateur est de la forme:

$$\eta_i(\varepsilon_e + \zeta_e - \omega) + \eta_e(\varepsilon_i + \zeta_i - \omega)$$

Avec $g_i = g_e = g_0$ et selon (17):

$$\varepsilon_e + \zeta_e = \omega_0 + b + i(1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei} + a + i(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} = \omega_1$$

$$\text{et } \varepsilon_i + \zeta_i = \omega_0 + a + i(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} + b + i(1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei} = \omega_1,$$

donc le numérateur s'annule bien pour $\omega = \omega_1$.

d) *Etranglement de la relaxation* : $\delta_{iL} = 0$, $\delta_{eL} \ll \delta_{ie}$ (« *Bottleneck effect* »)

La condition de relaxation rapide des électrons ($\delta_{eL} = \infty$) n'est pas remplie dans un grand nombre de métaux, particulièrement ceux dans lesquels la résonance des électrons de conduction a pu être observée: Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Be et Al. L'effet d'étranglement a été discuté par HASEGAWA (1959) et mis en évidence de façon frappante par la résonance du Mn^{++} dans le Cu et l'Ag (GOSSARD et al. 1967 et 1968). Hasegawa avait obtenu un élargissement donné par $\frac{T_{ei}}{T_{eL} + T_{ei}} \cdot \frac{1}{T_{ie}}$ où les T sont ici les temps de relaxation inverses à nos δ . Nous pouvons donc écrire:

$$\text{largeur de raie} = \frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \delta_{ie} \cong \frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei}} \delta_{ie} = \frac{\alpha}{\beta} \delta_{eL} \quad (26)$$

En effet dans un système pas trop dilué $\alpha \ll \beta$ et si d'après l'hypothèse $\delta_{eL} \ll \delta_{ie}$

$$\delta_{eL} \ll \delta_{ie}, \quad \text{on a aussi} \quad \delta_{eL} \ll \delta_{ei} = \frac{\beta}{\alpha} \delta_{ie} \quad (12)$$

L'étranglement de la relaxation a pour effet de diminuer la largeur de raie par rapport à la valeur δ_{ie} que l'on obtient dans le cas de la relaxation rapide des électrons. Nous avons à vérifier si cet effet subsiste dans nos équations, qui sont modifiées par rapport à celles de Hasegawa. Nous limitons la discussion au cas $g_i = g_e$ et nous obtenons de (21):

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} &= \omega_0 + \frac{1}{2} (E_i + E_e) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_i - E_e)^2 + 4(E_i + i\lambda_{ie}\alpha\delta_{eL})(E_e - i\delta_{eL})} = \\ &= \omega_0 + \frac{1}{2} (E_i + E_e) \pm \frac{1}{2} (E_i + E_e) \sqrt{1 - 4i \frac{E_i - \lambda_{ie}\alpha E_e}{(E_i + E_e)^2} \delta_{eL} + 0(\delta_{eL}^2)} \end{aligned}$$

Rappel (20):

$$\begin{aligned} E_i &= a + i(1 + \lambda_{ie}\beta) \delta_{ie} \\ E_e &= b + i(1 + \lambda_{ie}\alpha) \delta_{ei} + i\delta_{eL} \end{aligned}$$

D'après l'hypothèse de départ on a aussi $\delta_{eL} \ll |E_i|$ et $|E_e|$, d'où

$$\omega_2 = \omega_0 + i \frac{E_i - \lambda_{ie}\alpha E_e}{E_i + E_e} \delta_{eL} \quad (27)$$

Le comportement du déplacement et de l'élargissement devrait être étudié numériquement; toutefois on peut faire l'approximation que les parties imaginaires des termes E_i et E_e sont très petites devant les parties réelles, d'où:

$$\omega_2 \cong \omega_0 + i \frac{m_z - \lambda_{ie}\alpha M_z}{m_z + M_z} \delta_{eL}$$

Mais d'après (2) $m_z = \alpha (f_z + \lambda_{ie} M_z)$, d'où:

$$\omega_2 \cong \omega_0 + i \frac{\alpha}{\chi_z} \delta_{eL} \tag{28}$$

On obtient donc un élargissement donné par $\frac{\alpha}{\chi_z} \delta_{eL}$ au lieu de $\frac{\alpha}{\beta} \delta_{eL}$ calculé par Hasegawa (26). Toutefois à haute température dans un système pas trop dilué les quantités χ_z et β sont voisines et se comportent essentiellement comme $1/T$. La différence est cependant marquée au voisinage de la limite ferromagnétique où $\lambda_{ie}^2 \alpha \beta \rightarrow 1$.

Nous tenons à insister sur le fait que lorsque δ_{eL} est très petit, on obtient avec les approximations ci-dessus un élargissement et pas de déplacement, et ceci même pour un couplage fort; en effet nous n'avons fait aucune hypothèse restrictive sur les grandeurs de $\lambda_{ie} \alpha$ et $\lambda_{ie} \beta$. Cette situation pourrait être celle des expériences CuMn avec addition d'impuretés agissant sur le taux δ_{eL} (GOSSARD et al. 1967).

e) *Limite ferromagnétique* : $(1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) = 0$

Remarquons que notre modèle n'est pas réaliste, puisqu'à cette limite selon (5) et (6) m_z et M_z tendent vers l'infini. Pour tenir compte de la situation physique réelle, il faut admettre que ces grandeurs se saturent et tendent vers des valeurs limites très grandes; en négligeant les termes de relaxation, on trouve alors (PETER et al. 1967):

$$\begin{aligned} \omega_1 &= a + b + \frac{b}{a + b} \omega_e + \frac{a}{a + b} \omega_1 \\ \omega_2 &= \frac{a}{a + b} \omega_e + \frac{b}{a + b} \omega_i \end{aligned} \tag{29}$$

Là encore si $g_e = g_i$, le numérateur s'annule pour $\omega = \omega_1$ et l'on obtient une résonance sans déplacement.

f) *Effets dynamiques*

Ils seront discutés sur la base d'un calcul numérique dans le chapitre suivant. Ils ne se prêtent pas à une mise en évidence par un calcul de limite, car ils se rapportent à un cas intermédiaire entre δ_{eL} très petit (« bottleneck effect ») et δ_{eL} très grand (relaxation rapide).

RÉFÉRENCES

- ABRAGAM, A. « Principes du magnétisme nucléaire », *Presses Universitaires de France*, Paris (1961).
- COTTET, H., P. DONZÉ, J. DUPRAZ, B. GIOVANNINI, and M. PETER. *Z. angew. Physik* 24, 249 (1968).
- GIOVANNINI, B. *Phys. Letters* 26A, 80 (1967).
- *Helv. Phys. Acta* 41, 151 (1968).
- M. PETER, and S. KOIDÉ. *Phys. Rev.* 149, 251 (1966).
- GOSSARD, A. C., A. J. HEEGER, and J. H. WERNICK. *J. Appl. Phys.* 38, 1251 (1967).
- T. Y. KOMETANI, and J. H. WERNICK. *J. Appl. Phys.* 39, 849 (1968).
- HASEGAWA, H. *Progr. Theor. Phys.* (Kyoto) 21, 483 (1959).
- KITTEL, C. and A. H. MITCHELL. *Phys. Rev.* 101, 1611 (1956).
- LANDAU, L. D. and E. M. LIFSHITZ. *Phys. Z. Soviet Union* 8, 153 (1935), voir aussi p. 101 de « Collected Papers of L. D. Landau ». edited by D. ter Haar, Pergamon Press (1965).
- OVERHAUSER, A. W. *Phys. Rev.* 89, 689 (1953).
- OWEN, J., M. E. BROWNE, V. ARP, and A. F. KIP. *J. Phys. Chem. Solids* 2, 85 (1957).
- PETER, M., J. DUPRAZ, and H. COTTET. *Helv. Phys. Acta* 40, 301 (1967).
- D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK, and R. C. SHERWOOD. *Phys. Rev.* 126, 1395 (1962).
- SHALTIEL, D., J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, and M. PETER. *Phys. Rev.* 135, A1346 (1964).
- VONSOVSKII, S. V. (editor). « Ferromagnetic Resonance ». *Pergamon Press*, Oxford (1966).
- WANGSNESS, R. K. *Phys. Rev.* 91, 1085 (1953).
- WANGSNESS, R. K. *Phys. Rev.* 111, 813 (1958).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE TERRES RARES DILUÉES DANS LE LaRu₂

1. INTRODUCTION

Nous avons été amenés à étudier les propriétés de ions Gd⁺⁺⁺ dilués dans le LaRu₂ en recherchant un système où le couplage ions-électrons soit réellement l'effet dominant pour les propriétés magnétiques. Comme nous l'avons montré dans le chapitre du champ moléculaire, ce couplage n'apparaît dans les équations que via les termes $\lambda_{ie}\alpha$ et $\lambda_{ie}\beta$; par exemple le déplacement relatif $\Delta g_i/g_i$ est donné par $\lambda_{ie}\alpha$ à la limite de la relaxation infiniment rapide des électrons vers le réseau (II-23). Une compilation (PETER et al. 1967) montre que le plus grand déplacement connu est celui mesuré par SHALTIEL et al. (1965) pour la résonance du Gd⁺⁺⁺ dans le composé intermétallique LaRu₂. Des mesures préliminaires ont montré en outre un fort élargissement à basse température, ce qui, selon le critère de GIOVANNINI et al. (1966) suggère que l'échange indirect entre les ions via les électrons de conduction prédomine sur l'échange direct. Pour ces raisons, fort déplacement et élargissement à basse température, nous avons entrepris une étude quantitative sur la base du modèle du champ moléculaire développé dans le chapitre précédent.

Le problème que nous nous posons est de décrire les propriétés de résonance à l'aide de la fonction χ_+ (II-18) en faisant appel à un nombre minimum de constantes ajustées. Les premières données à connaître sont les grandeurs statiques α , β , m_z et M_z .

2. PROPRIÉTÉS STATIQUES

Le premier problème est de connaître dans quelle mesure la susceptibilité mesurée du LaRu₂ pur est due à la susceptibilité de spin α des électrons de conduction; SHALTIEL et al. (1965), en comparant le déplacement de Knight du ¹³⁹La et le déplacement de la résonance du Gd⁺⁺⁺ dans le système (La_{1-x}Th_x)Ru₂, évaluent à $2,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{mole LaRu}_2}$ la contribution indépendante de la température, principalement la contribution orbitale (en fait la valeur $2,55 \cdot 10^{-4}$ a été adoptée). Le reste, soit $2,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{mole LaRu}_2}$ à 10° K, est attribué à la susceptibilité de spin des électrons *d*. Cette valeur correspond à $0,83 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{atome La}_{0,33}\text{Ru}_{0,67}}$ et apparaît comme considérablement plus faible que la valeur correspondante du Pd à basse

température, soit $8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{atome Pd}}$, bien que les déplacements de raie $\lambda_{ie}\alpha$ soient du même ordre.

La susceptibilité (COTTET et al. 1968) d'un échantillon de $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$, tiré du même lingot que celui qui a servi aux mesures de résonance, montre des déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss, à savoir que $(\chi_z - \alpha)^{-1}$ n'est pas exactement une droite en fonction de la température, mais présente une certaine courbure; ces déviations ont été expliquées par la relation (II-8) déduite du champ moléculaire et de l'Ansatz $\beta^0 = C/T$:

$$\chi_z - \alpha = \frac{C(1 + \lambda_{ie}\alpha)^2}{T - C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2\alpha)}$$

Les constantes de couplage λ_{ie} et λ_{ii} ont été ajustées dans le domaine 40-300° K. Remarquons encore une fois que λ_{ie} agit essentiellement sur la courbure, tandis que λ_{ii} ne fait qu'une translation de la fonction $(\chi_z - \alpha)^{-1}$; ceci a donc permis de déterminer indépendamment $\lambda_{ie} \cong -10.000 \text{ cm}^3/\text{emu}$ et $\lambda_{ii} \cong 650 \text{ cm}^3/\text{emu}$ ($\pm 10\%$).

La constante de Curie $C = (1,44 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{emu}^\circ \text{K}}$ déterminée à partir des mesures à haute température, s'accorde presque avec la valeur $1,38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{emu}^\circ \text{K}}$ déduite des ions libres Gd^{+++} .

Dans le domaine 15-40° K la susceptibilité χ_z calculée avec (II-8) et les constantes ci-dessus devient très inférieure à la susceptibilité mesurée (celle-ci est en fait un rapport aimantation sur champ mesuré à 14 kGs). Pour tenir compte de cet effet de saturation, nous abandonnons l'Ansatz $\beta^0 = C/T$ et calculons la valeur β à partir des données expérimentales χ_z . Rappelons la relation (II-7):

$$\chi_z = \frac{\alpha + \beta + 2\lambda_{ie}\alpha\beta}{1 - \lambda_{ie}^2\alpha\beta} \quad \text{d'ou:} \quad \beta = \frac{\chi_z - \alpha}{1 + 2\lambda_{ie}\alpha + \lambda_{ie}^2\alpha\beta} \quad (1)$$

Si l'on abaisse encore la température au-dessous de 15° K, l'utilisation d'une susceptibilité n'a plus beaucoup de sens; en effet pour cette température et pour un champ extérieur de 14 kGs, la susceptibilité différentielle dM_z/df_z est déjà inférieure de 10% à la susceptibilité définie par M_z/f_z .

En définitive la validité de notre modèle est bien établie pour des températures supérieures à 40° K dans le cas de notre échantillon. La validité peut être raisonnablement étendue au domaine de 40 à 20° K en abandonnant l'Ansatz $\beta^0 = C/T$ et en considérant que β est donné par la relation (1). Le jeu de valeurs obtenues α et β permet de calculer m_z/f_z et M_z/f_z selon (II-5) et (II-6). Les résultats de l'échantillon ($\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$) sont représentés sur la figure III-1. En vue d'obtenir des grandeurs

sans dimension, les aimantations M_z et m_z sont multipliées par λ_{ie}/f_z avec $f_z = 12,5$ kGs (champ à la résonance pour les expériences EPR); les grandeurs obtenues sont aussi les quantités b et a divisées par $\omega_0 = g_0\mu_B f_z$ (II-20). La susceptibilité β est déduite des données de la susceptibilité expérimentale χ_z à l'aide de la relation (1); on remarque la divergence pour $T \leq 40^\circ$ K entre la susceptibilité β et la susceptibilité β_{CW} (Curie-Weiss) donnée par $C/T - \lambda_{ii}C$. Cette divergence est due aux effets de saturation. Pour l'interprétation des mesures EPR nous avons opté pour β et non

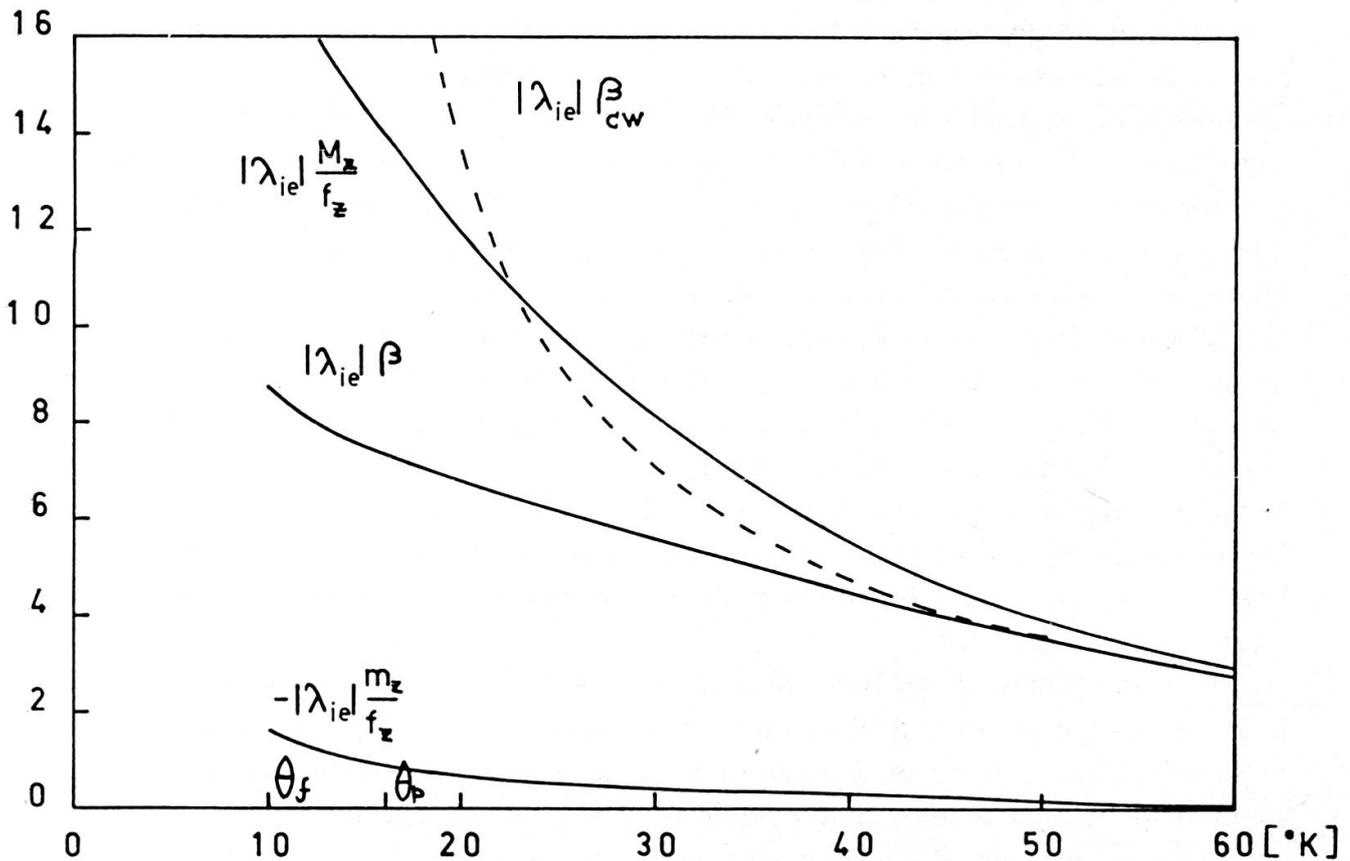


FIG. III-1. — Résultats des mesures statiques sur le $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$.

β_{CW} , puisque les mesures se font dans un champ de 12,5 kGs voisin du champ pour les déterminations de susceptibilité.

On remarque que dans le domaine considéré ici l'aimantation m_z des électrons de conduction est négative. La température T_R de renversement de spin prévu par le champ moléculaire (II-5) est donnée par $\lambda_{ie}\beta_{CW}(T_R) = -1$. A ces températures β et β_{CW} sont les mêmes et l'on obtient $T_R = 135^\circ$ K.

Le point de Curie ferromagnétique $\theta_f = 10 \pm 1^\circ$ K est obtenu par la méthode dite H/σ versus σ^2 , tandis que le point paramagnétique $\theta_p = 16 \pm 2^\circ$ K est déterminé par extrapolation entre 50 et 90° K. Notons que le champ moléculaire ne prévoit pas de différence entre ces deux températures. Notre modèle présente encore d'autres incohérences dans cette région critique au voisinage de la transition ferromagnétique.

En effet si l'on considère la susceptibilité β , la limite ferromagnétique du modèle donnée par $\lambda_{ie}^2 \alpha \beta = 1$ n'est en fait jamais atteinte, puisque l'on ne mesure jamais un χ_z infini. Tandis que si l'on considère β_{CW} , notre alliage est théoriquement ferromagnétique à 19,5° K.

3. PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES

Nous avons mesuré la dépendance de température du déplacement et de la largeur de raie de la résonance du Gd^{+++} dans le $La_{0,94}Gd_{0,06}Ru_2$; les échantillons, et aussi celui des mesures de susceptibilité, ont été prélevé sur un même lingot. Les résultats sont reportés sur les figures III-2 et III-3. Nous pouvons voir qu'à haute température ($T > 40^\circ K$) le déplacement suit approximativement la susceptibilité statique selon la relation (II-23): $\Delta g_i/g_i = \lambda_{ie}\alpha$. Nous en concluons que l'approximation qui a servi à établir cette relation, soit $\delta_{eL} = \infty$, représente bien la situation physique. Nous en concluons aussi que la valeur λ_{ie} obtenue à partir des mesures de susceptibilité donne aussi le déplacement de raie correct. C'est la première fois qu'une telle concordance est obtenue. En effet la relation (II-9) dont les auteurs se servent usuellement pour décrire l'effet de l'échange sur le moment effectif paramagnétique n'était qu'approximativement vérifiée pour le Gd^{+++} et le Mn^{++} dans le Pd, et s'avérait même fautive pour des matrices telles que le Lu, le Sc et l'Y (voir les références dans la compilation de PETER et al. 1967). Enfin à haute température la largeur de raie dépend linéairement de T , conformément à la relation de Korringa (ABRAGAM, 1961, p. 364).

Pour des températures plus basses que 40° K les dépendances simples ci-dessus sont rompues, à savoir le déplacement est réduit par rapport à la valeur donnée par la susceptibilité statique et il apparaît aussi un fort élargissement. Nous avons à montrer qu'une explication cohérente de ces phénomènes, que nous appelons effets dynamiques, peut être donnée en attribuant une valeur finie à δ_{eL} . La fonction χ_+ a bien deux pôles, mais la résonance des électrons perturbée par les ions (pôle ω_2 de II-21) a une largeur déterminée essentiellement par δ_{eL} qui est toujours très grand comparé à δ_{ie} et δ_{iL} . En mettant χ_+ sous la forme d'une fraction dont le dénominateur est $(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)$, on voit qu l'effet du pôle ω_2 sur la forme de la raie de résonance est faible et peut être négligé. Les impuretés magnétiques étant des ions Gd^{+++} , nous pouvons prendre $g_i = g_e = g_0 = 2$. Ainsi la position et la largeur de raie sont données respectivement par la partie réelle et la partie imaginaire du pôle ω_1 , que nous avons à calculer numériquement:

$$\omega_1 = \omega_0 + \frac{1}{2}(E_i + E_e) + \frac{1}{2} \sqrt{(E_i - E_e)^2 + 4(E_i - i\delta_{iL} + i\lambda_{ie}\alpha\delta_{eL})(E_e - i\delta_{eL} + i\lambda_{ie}\beta\delta_{iL})}$$

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \omega_0 \lambda_{ie} m_z / f_z + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei} \\ E_e &= \omega_0 \lambda_{ie} M_z / f_z + i(\delta_{ei} + \delta_{eL}) + i\lambda_{ie} \beta \delta_{ie} \end{aligned} \right\} \quad (II/20) \text{ et } (II/21)$$

Les valeurs λ_{ie} , $\alpha(T)$, $\beta(T)$, $m_z(T)$ et $M_z(T)$ ont déjà été obtenues des propriétés statiques. Par comparaison avec les résultats expérimentaux à basse température ($T < 40^\circ \text{ K}$), nous avons à déterminer quatre paramètres: δ_{iL} , δ_{eL} , δ_{ie} , et δ_{ei} . Les deux derniers sont liés par la loi de bilan détaillé (II-12), de sorte qu'à chaque température nous avons en fait trois paramètres inconnus et deux données expérimentales (déplacement et largeur de raie). Il est clair que pour avancer le problème, nous devons faire quelques hypothèses.

La forme de δ_{ie} lorsque $\lambda_{ii} = \lambda_{ee} = 0$ est bien connue, puisqu'elle s'identifie avec la relation de Korrिंगa (ABRAGAM, 1961, p. 364; PETER et al. 1967):

$$\delta_{ie} (\lambda_{ii} = \lambda_{ee} = 0) = \pi (g_i \lambda_{ie})^2 k_B T \quad (2)$$

On sait encore qu'en présence d'échange interélectronique λ_{ee} la quantité δ_{ie} ($\lambda_{ii} = 0$, λ_{ee}) est réduite par rapport à la valeur de Korrिंगa (2), mais cependant la proportionnalité avec la température est conservée (MORYA, 1963). Nous faisons l'hypothèse que cela est encore vrai en présence du couplage λ_{ii} :

$$\delta_{ie} (\lambda_{ii}, \lambda_{ee}) = K T \quad K = \text{constante inconnue} \quad (3)$$

Nous faisons encore l'hypothèse que δ_{iL} est une constante indépendante de la température. Si Df_z est la mi-largeur à mi-hauteur mesurée en unités de champ, on peut alors écrire de (II-22):

$$Im \omega_1 = g_0 \mu_B Df_z = (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) (\delta_{iL} + KT) \text{ pour } \delta_{eL} = \infty \quad (4)$$

Cette relation permet de déterminer K à partir de l'élargissement à haute température ($T > 40^\circ \text{ K}$).

Au premier examen, il semble que la quantité δ_{iL} puisse aussi être déterminée par la relation (4). Malheureusement les calculs ont montré que l'on aboutit ainsi à une impasse, et qu'il faut encore admettre une autre contribution constante $(Df_z)_0$ qui n'est pas due à une dissipation d'énergie. Nous poursuivons donc le problème avec un jeu de valeurs δ_{iL} arbitrairement choisies. De la valeur de $\Delta g_i(T)$ nous pouvons calculer une famille de courbes $\delta_{eL}(T)$ avec δ_{iL} en paramètre; à vrai dire ces courbes sont presque confondues; en d'autres termes la détermination de $\delta_{eL}(T)$ est pratiquement univoque.

De là nous calculons une famille de courbes $Df_z(T)$. Pour une des valeurs δ_{iL} la courbe d'élargissement calculée est en accord avec la courbe expérimentale jusqu'aux environs de 20° K .

Reprenons l'essentiel de ces calculs en commentant les figures. Au haut de la figure III-2 nous voyons le déplacement relatif $\Delta g_i / g_i$ de la résonance du Gd^{++} dans le $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$. Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe

en trait épais donne les valeurs adoucies. La courbe en trait fin donne la susceptibilité de la matrice hôte $\lambda_{ie}\alpha$. Ces courbes doivent se confondre à haute température selon la relation (II-23) obtenue à la limite où δ_{eL} est infini; c'est approximativement le cas pour $T \geq 40^\circ \text{K}$. Au bas de cette même figure III-2 nous voyons la dépendance de température de δ_{eL} (taux de relaxation des électrons vers le réseau) déterminée à partir des valeurs adoucies de $\Delta g_i(T)$ et de l'équation (II-21).

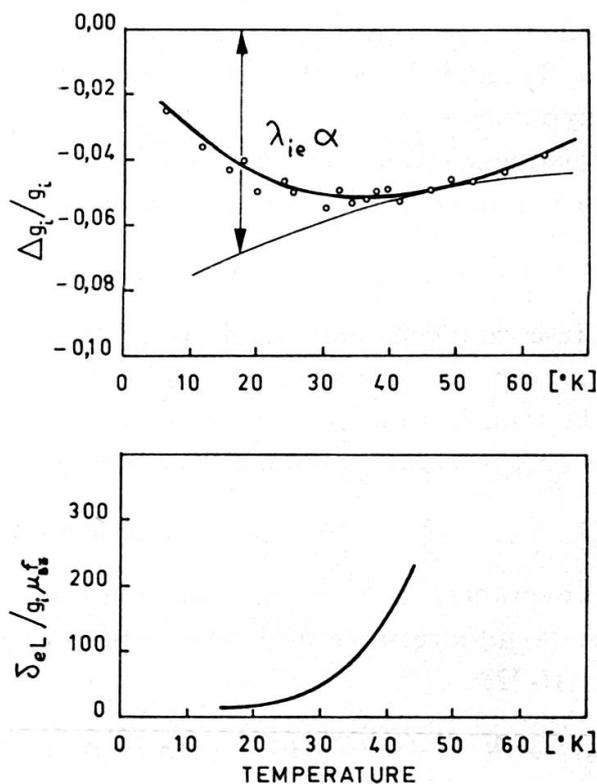


FIG. III-2. — Déplacement de raie de la résonance du Gd^{+++} dans le $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ et taux de relaxation des électrons vers le réseau.

Sur la figure III-3 nous voyons la mi-largeur à mi-hauteur de la résonance sur le même échantillon. Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe en trait fort est calculée d'après les valeurs de $\delta_{eL}(T)$ données dans la figure III-2. Seule la valeur δ_{iL} donnant le meilleur résultat est représentée.

En résumé nous avons déterminé une fonction $\delta_{eL}(T)$ qui donne à la fois le déplacement et l'élargissement corrects. Ce fait, joint à la constatation que la quantité $\lambda_{ie}\alpha$ déterminée uniquement par voie statique donne aussi le déplacement à haute température, nous donne confiance pour affirmer que les effets observés sont bien les effets dynamiques prévus par le champ moléculaire.

En dessous de 15°K la largeur calculée s'écarte des points expérimentaux; mais comme les propriétés statiques l'ont montré, le modèle n'est plus valable, car

l'on est trop près de la transition ferromagnétique située aux environs de 10° K; les fluctuations critiques de spin qui apparaissent à ces températures donnent certainement une forte contribution à l'élargissement.

A la limite ferromagnétique on doit obtenir une résonance sans déplacement ni élargissement d'après le modèle du champ moléculaire. La figure III-2 montre un

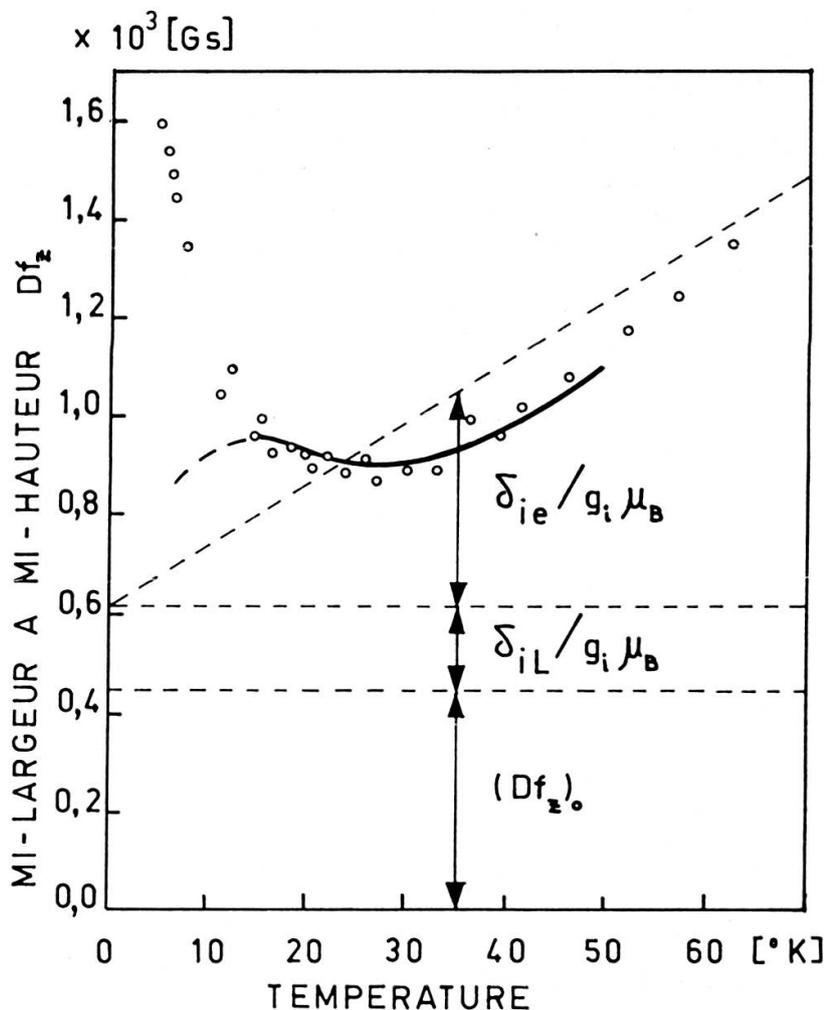


FIG. III-3. — Mi-largeur à mi-hauteur de la résonance du Gd^{+++} dans le $\text{La}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{Ru}_2$

exemple de la réduction du déplacement lorsque l'aimantation des ions devient grande et simultanément le taux de dissipation dans le réseau par les électrons de conduction diminue. Il est possible qu'un tel effet dynamique ait été observé par ROBBELL (1964) avec le Gd métallique, où le facteur g change de la valeur $1,94 \pm 0,02$ en résonance paramagnétique à la valeur $2,00 \pm 0,02$ dans la région ferromagnétique.

RÉFÉRENCES

- ABRAGAM, A. « Principes du magnétisme nucléaire ». *Presses Universitaires de France*, Paris (1961).
- BERK, N. F. and J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Letters* 17, 433 (1966).
- COTTET, H., P. DONZÉ, J. DUPRAZ, B. GIOVANNINI, and M. PETER. *Z. angew. Physik* 24, 249 (1968).
- GIOVANNINI, B., M. PETER, and S. KOIDÉ. *Phys. Rev.* 149, 251 (1966).
- M. PETER, and J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Letters* 12, 736 (1964).
- KONDO, J. *Progr. Theor. Phys.* (Kyoto), 29, 1 (1963).
- MORYA, T. *J. Phys. Soc. Japan* 18, 516 (1963).
- PETER, M. *Journ. Phys. Rad.* 23, 730 (1962).
- J. DUPRAZ, and H. COTTET. *Helv. Phys. Acta* 40, 301 (1967).
- RODBELL, D. S. and T. W. MOORE. p. 427 de « Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham (1964) », publ. by *Inst. of Phys. and Phys. Soc. London* (1965).
- SHALTIEL, D., A. C. GOSSARD, and J. H. WERNICK. *Phys. Rev.* 137, A1027 (1965).
-

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ALLIAGES Pd, Pd-Rh, Pd-Ag ET Pd-H
AVEC IMPURETÉS DE Fe

1. INTRODUCTION

Le système $PdFe$ (matrice Pd et impuretés de Fe) est bien connu pour ses propriétés magnétiques remarquables. Nous nous proposons dans cette introduction de rappeler les résultats apportant une information sur la portée et le signe de la polarisation autour d'un atome de Fe.

L'addition de très faibles concentrations de Fe rend l'alliage ferromagnétique. Sur la figure IV-1 les températures de Curie ferromagnétiques sont reportées en fonction de la concentration de Fe en 0/0 atomique. Les résultats ont été obtenus par les auteurs suivants:

- CRANGLE (1960)
- CLOGSTON et al. (1962)
- ⦿ BURGER (1962)
- ⊖ CRANGLE et SCOTT (1965)
- ⦿ PHILLIPS (1965)
- ⦿ CRAIG, PERISHO et al. (1965) ME
- ⊖ TROUSDALE et al. (1967) ME
- ⦿ PHILLIPS et KIMBALL (1968) ME
- McDUGALD et MANUEL (1968)

Les déterminations par effet Mössbauer, indexées ci-dessus par ME, donnent des résultats inférieurs aux mesures d'aimantation, particulièrement aux faibles concentrations; les premières sont cependant plus dignes de confiance car elles se font à champ nul et ne nécessitent pas d'extrapolation. C'est pourquoi dans le graphique des faibles concentrations (graphique du bas) la droite a été tracée en tenant compte essentiellement des mesures par effet Mossbauer.

Le point de Curie croît avec la concentration à raison de 35° K par % Fe. On remarque vers environ 3 % Fe un changement de pente. Les expériences de LOW et HOLDEN (1966) montrent que pour une concentration du même ordre, soit 4 %, la diffusion de neutrons devient isotrope, ce qui suggère une polarisation uniforme.

Sur la figure IV-2 sont reportés les moments à saturation, rapportés à un atome de Fe. Les données proviennent des auteurs suivants:

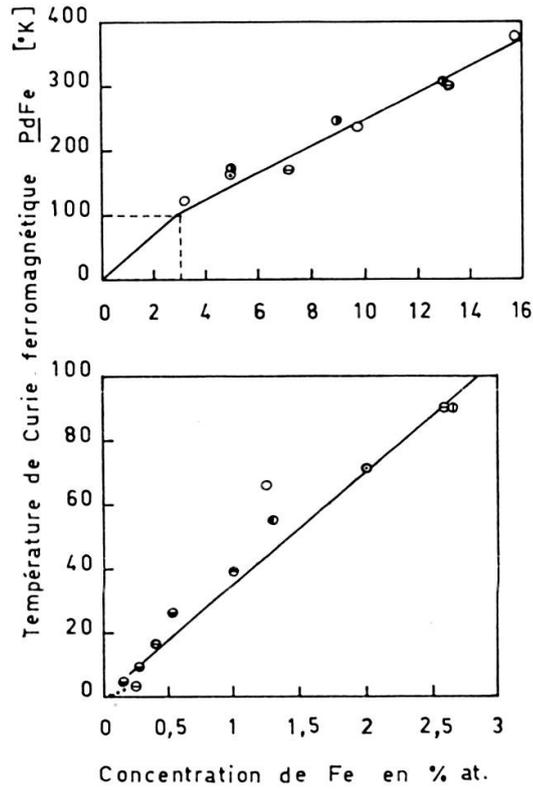


FIG. IV-1.

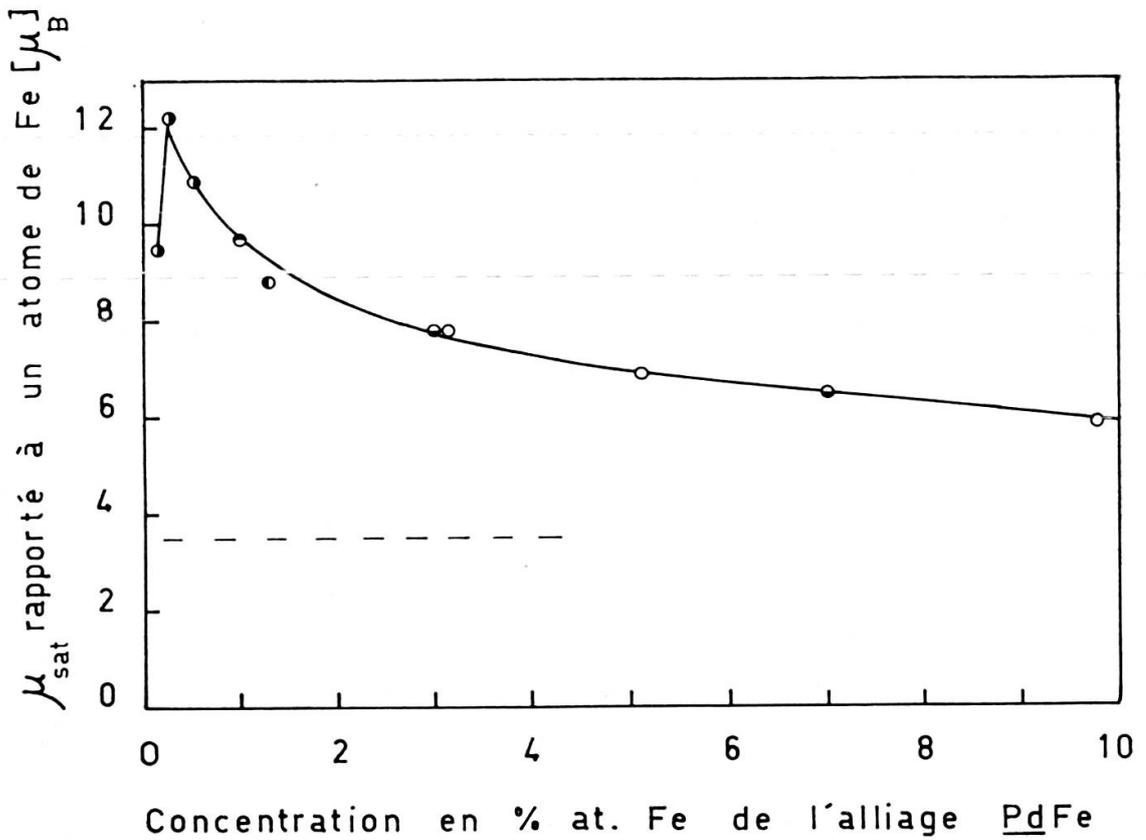


FIG. IV-2.

- CRANGLE (1960)
- CLOGSTON et al. (1962)
- ⦿ CRANGLE et SCOTT (1965)
- ◐ CABLE et al. (1965)
- ⦿ PHILLIPS (1965)

Le moment à saturation, rapporté à une impureté de Fe, croît lorsque la concentration diminue et passe par un maximum de $12,2 \mu_B$ pour 0,28 % Fe (CRANGLE et SCOTT, 1965). Toutefois les isothermes d'aimantation des alliages les plus dilués présentent une courbure sensible même aux plus hauts champs (20 kGs) et aux plus basses températures (1,7° K). Il est possible que la diminution du moment aux plus basses concentrations disparaisse si les mesures se font à champ suffisamment élevé. Ce fait suggère que, pour des concentrations de 0,3 % Fe et moins, les régions de polarisation positive qui favorisent l'alignement parallèle des moments, ne se chevauchent plus.

Les expériences de diffraction neutronique ont prouvé de façon directe que le moment dit géant n'était pas porté par l'atome de Fe seul, mais que les atomes voisins de Pd y contribuaient pour une grande part. La table IV-1 donne les moments observés sur les atomes de Fe et de Pd. Mesuré par une même méthode, le moment sur un atome de Fe ne varie que peu en fonction de la concentration. La moyenne entre divers auteurs est de $3,5 \pm 0,4 \mu_B$. Remarquons enfin que le moment sur les atomes de Pd croît si la concentration de Fe augmente, mais se sature et atteint une valeur maximum de $0,35 \mu_B$ environ. Ceci se comprend en admettant que la polarisation maximum de la matrice Pd est donnée par le nombre de trous de la bande *d*. On obtient ainsi une confirmation du nombre de $0,36 \pm 0,01$ trous déterminé par VUILLEMIN (1966).

LOW et HOLDEN (1966) ont établi un graphique de la distribution de polarisation autour d'une impureté de Fe; cette distribution, positive en signe, s'étend jusqu'à presque 10 Å et affecte ainsi environ 300 atomes de Pd. Ainsi, dès la concentration de 0,3 % Fe, chaque atome de Pd subit l'influence d'au moins un atome de Fe et se polarise parallèlement. Pour des concentrations nettement plus élevées les atomes de Pd subissent l'effet de plusieurs atomes de Fe et l'état ferromagnétique est favorisé. Pour des concentrations inférieures les nuages de polarisation positive ne se chevauchent plus. Ainsi l'interprétation donnée au début pour la concentration critique de 0,3 % est bien correcte. Remarquons enfin que les mesures de Low et Holden ne mettent pas en évidence un comportement oscillatoire de la polarisation.

A l'aide d'une autre technique expérimentale de diffusion de neutrons, PHILLIPS (1965) a établi la carte de distribution d'aimantation dans un monocristal de Pd + 1,3 % Fe; dans cette expérience, on ne voit pas la polarisation autour d'un atome de Fe, mais une moyenne sur toutes les cellules du cristal. Une appréciable contribution négative est alors mise en évidence. Une telle polarisation négative a aussi été vue par des mesures de déplacement indirect de la résonance paramagnétique

TABLE IV-1

Alliage	Moments mesurés par diffraction neutronique	Référence
Pd + 0,25 à 4% Fe	$\mu_{Fe} = 3,5 \pm 0,4 \mu_B$	Low et Holden (1966)
Pd + 1,3% Fe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,9 \pm 0,5 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,09 \pm 0,01 \mu_B^a) \\ \mu = -0,02 \pm 0,01 \mu_B^b) \\ \text{él. de cond.} \end{cases}$	Phillips (1965)
Pd + 3% Fe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,07 \pm 0,15 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,15 \pm 0,01 \mu_B^a) \end{cases}$	Cable et al. (1965)
Pd + 7% Fe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,02 \pm 0,11 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,26 \pm 0,02 \mu_B^a) \end{cases}$	»
Pd ³ Fe (désord.)	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,98 \pm 0,15 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,34 \pm 0,05 \mu_B^a) \end{cases}$	»
PdFe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,85 \pm 0,08 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,35 \pm 0,08 \mu_B^a) \end{cases}$	»
Fe (pur)	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,39 \mu_B \\ \mu = -0,21 \mu_B^b) \\ \text{él. de cond.} \end{cases}$	Shull et Yamada (1962)

a) μ_{Pd} est une moyenne sur les moments portés par les atomes de Pd

b) Moment des électrons de conduction de caractère s calculé par site réticulaire.

de ions Gd (SHALTIEL et al. 1964). Un point intéressant est que ce déplacement n'est visible que jusqu'à des concentrations de 0,3% Fe, au-dessus la résonance paramagnétique est masquée.

En effectuant une synthèse entre ces divers résultats, nous pouvons esquisser une image de la distribution de polarisation dans un alliage dilué PdFe (voir fig. IV-3). La courbe pointillée est le résultat de Low et Holden (1966). La courbe pleine indique comment nous nous représentons de la distribution d'aimantation en s'aidant des résultats mentionnés plus haut qui nous permettent de tracer une région négative entre deux sites réticulaires (distance entre plus proches voisins: 2,85 Å, constante réticulaire: 3,89 Å).

Dans la mesure où l'on peut considérer que la polarisation est uniforme, les propriétés statiques du PdFe peuvent être comprises en première approximation à l'aide du champ moléculaire. La susceptibilité est représentée par la relation (II-8) et son corollaire (II-9) que nous écrivons:

$$\mu_{eff} = \mu_{eff}^* (1 + \lambda_1 \chi_h) \quad (1)$$

λ_1 est une constante *positive* très grande et χ_h est la susceptibilité de la matrice hôte. L'astérisque désigne le moment sans effet de couplage. L'essentiel sur ce problème a été dit par CLOGSTON et al. (1962), DONIACH et WOHLFARTH (1967), et enfin MCDUGALD et MANUEL (1968); ces derniers auteurs ont étudié les effets de saturation avec une fonction de Brillouin appropriée. La relation ci-dessus est encore valable pour la région ferromagnétique et s'écrit:

$$\mu_{sat} = \mu_{sat}^* (1 + \lambda_1 \chi_h) \quad (2)$$

Comme le montre la table IV-1, il faut compter avec une valeur $\mu_{sat}^* = 3,5 \mu_B$ qui est pratiquement indépendante de la concentration des atomes de Fe. Par contre la valeur de χ_h décroît rapidement au-dessus de 0,5% Fe (BUDNICK et al. 1968).

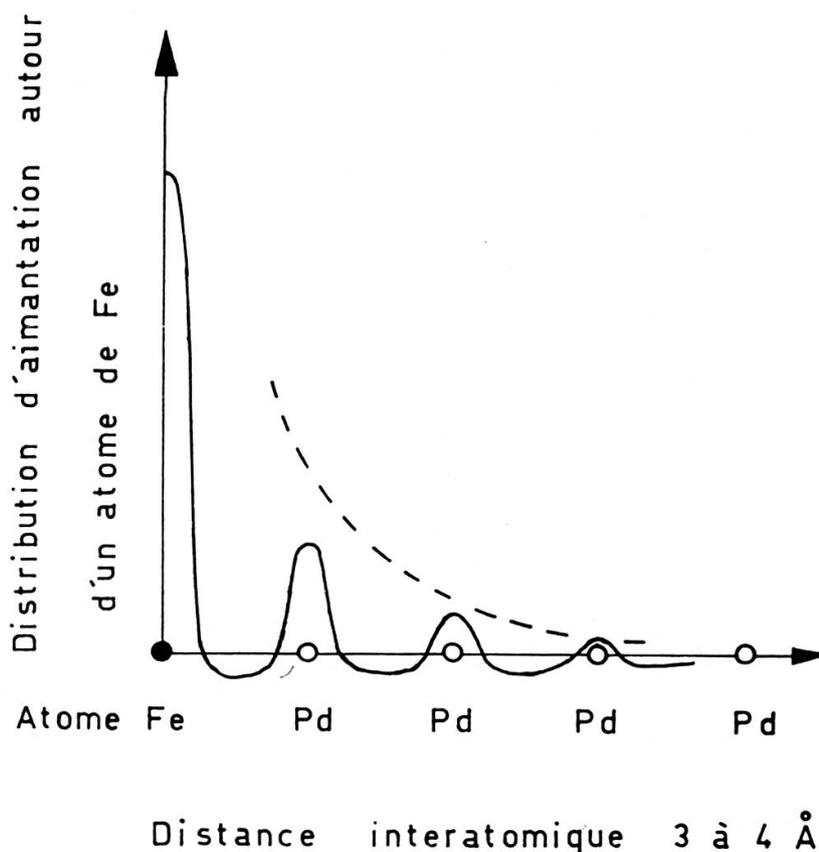


FIG. IV-3. — Image de la distribution d'aimantation dans un alliage dilué PdFe.

Cette décroissance a aussi été mise en évidence par des mesures de vitesse du son (ORTELLI et al. 1968); les mesures d'aimantation à saturation (fig. IV-2) rendent aussi compte de cet effet selon la relation (2). La ligne pointillée représente la contribution de $3,5 \mu_B$ de l'atome de Fe seul. Toutefois la décroissance de χ_h ainsi déterminée est moins rapide que celle des mesures de susceptibilité différentielle à haut champ de Foner (Budnick et al. 1968), et nous préférons faire confiance à cette dernière méthode plus directe.

Un modèle plus évolué devrait distinguer entre les électrons de caractère d (essentiellement localisés sur les atomes de Fe et de Pd) et les électrons de caractère s (qui donnent lieu à la polarisation négative mentionnée plus haut). Le couplage entre les atomes de Fe et ces derniers électrons devrait être décrit par une constante λ_2 négative. Toutefois pour un alliage avec environ 1 % de Fe, la contribution à l'aimantation est assez petite d'après les mesures de Phillips (voir table IV-1). Il faut encore relever que, à notre connaissance, ces mesures par diffraction neutronique constituent le seul exemple où l'effet de renversement de spin à basse température (voir chap. II) a été mis en évidence de façon directe.

Enfin les propriétés dynamiques des alliages PdFe et dérivés, ou plus exactement les facteurs g observés par résonance ferromagnétique, peuvent aussi être compris sur la base du modèle du champ moléculaire. Nous verrons que ces alliages peuvent être considérés comme constitués par deux systèmes ferromagnétiques couplés, à savoir celui des impuretés de Fe et celui des électrons de la matrice hôte. Les facteurs g de ces deux systèmes sont différents et le modèle permet de calculer le facteur g résultant (WANGSNESS, 1953; II-29). Les paragraphes suivants montrent que certaines variations du facteur g observées dans ces alliages rendent compte de la variation de la susceptibilité χ_h obtenue soit en alliant le Pd avec du Rh, de l'Ag ou encore en l'hydrogénant, soit encore en augmentant la concentration des impuretés de Fe.

2. ÉTUDE PAR RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE DES ALLIAGES DE LA SÉRIE Rh-Pd-Ag AVEC 1 % Fe

Résultats expérimentaux

Nous avons préparé une série d'alliages Rh-Pd et Pd-Ag dopés avec 1 % Fe. Nous avons tout d'abord constaté que seuls les alliages riches en Pd donnaient un signal de résonance. La raie disparaît si l'on allie le Pd avec une certaine quantité de Rh ou d'Ag. La présence ou l'absence de résonance à la température de l'hélium liquide est corrélée avec l'existence ou non de l'état ferromagnétique. Sur la figure IV-4 nous avons reporté les données de CLOGSTON et al. (1962): Aimantation à saturation M_{sat} et moment à saturation μ_{sat} rapporté à un atome de Fe, température de Curie paramagnétique θ_p et ferromagnétique θ_f . La ligne pointillée à $3,5 \mu_B$ représente la contribution des atomes de Fe seuls, telle qu'elle a été observée par diffraction neutronique (table IV-1). La corrélation avec l'observation à $4,2^\circ \text{K}$ de la résonance ferromagnétique (FMR) est donnée par les flèches noires, tandis que les flèches blanches indiquent l'absence de résonance.

Exception faite pour l'alliage $(\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}) + 1\% \text{Fe}$, on voit que la présence de la résonance coïncide bien avec l'état ferromagnétique. Une mesure des susceptibilités à température ordinaire, effectuée par Donzé (communication privée), a montré que pour les alliages avec 1 % Fe basés sur le $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$, $\text{Pd}_{90}\text{Rh}_{10}$, $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$,

Pd, Pd₉₀Ag₁₀ et Pd₈₀Ag₂₀, on retrouvait les résultats de CLOGSTON et al. (1962) à condition que les alliages aient les concentrations corrigées suivantes: 1,1% – –1,1% – 1% – 0,8% et respectivement 0,7%, et ceci avec une précision de ± 0,1%. Il est donc possible que le dernier alliage ne soit pas ferromagnétique à cause du défaut de concentration.

La raie disparaît non seulement par alliage, mais aussi en élevant la température; au voisinage du point de Curie la raie s'élargit et son intensité tombe rapidement; en partant par exemple du Pd la raie disparaît à environ 60° K, ce qui correspond à

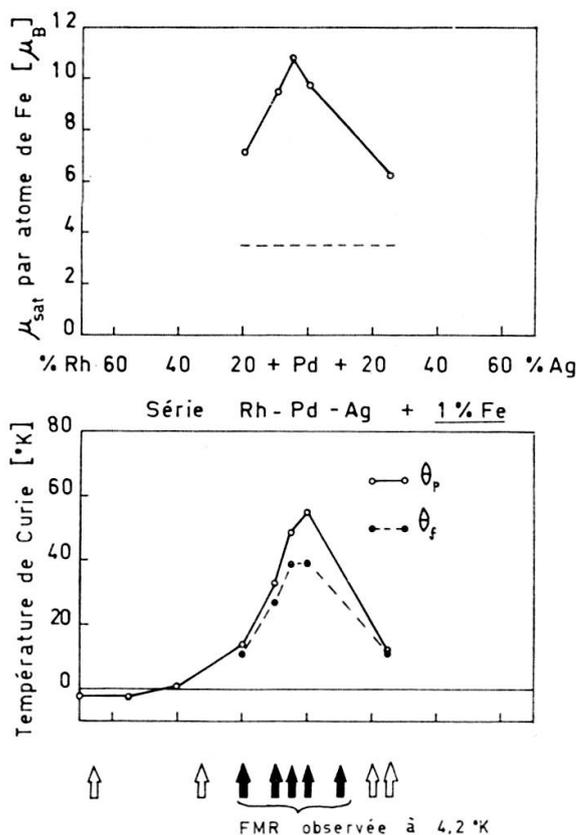


FIG. IV-4. — Corrélation entre le ferromagnétisme et l'observation de la résonance à 4,2 °K dans la série Rh — Pd — Ag + 1% Fe.

1,5 θ_j . On peut en conclure que toutes les raies observées sont des résonances ferromagnétiques (FMR).

L'échantillon est sous forme de poudre déposée sur le piston de la cavité cylindrique TE_{011} . Il n'est pas possible dans un tel cas de calculer à une température donnée la correction due au champ démagnétisant. Cependant la variation du « facteur g » apparent est sensible sur la plupart des expériences en faisant varier la température. Nous avons fait l'hypothèse que le « facteur g vrai » était indépendant de la température et que la correction due au champ démagnétisant était linéaire en fonction de l'aimantation. C'est pourquoi nous avons reporté sur nos figures (IV-5 à IV-8) la

dépendance du facteur g apparent non seulement en fonction de la température, mais aussi en fonction de l'aimantation. Cette dernière a été calculée avec un simple modèle de champ moléculaire; les détails de ce calcul et une discussion sur sa validité est présentée dans l'appendice C. Les résultats calculés ont été comparés avec les

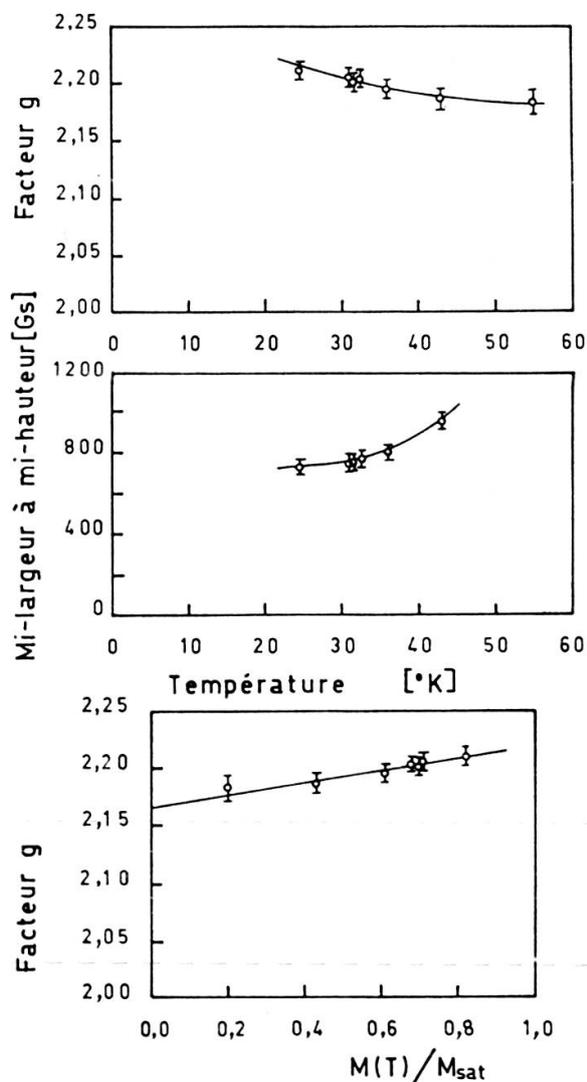


FIG. IV-5. — Résonance ferromagnétique du Pd + 1% Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: $2,17 \pm 0,02$.

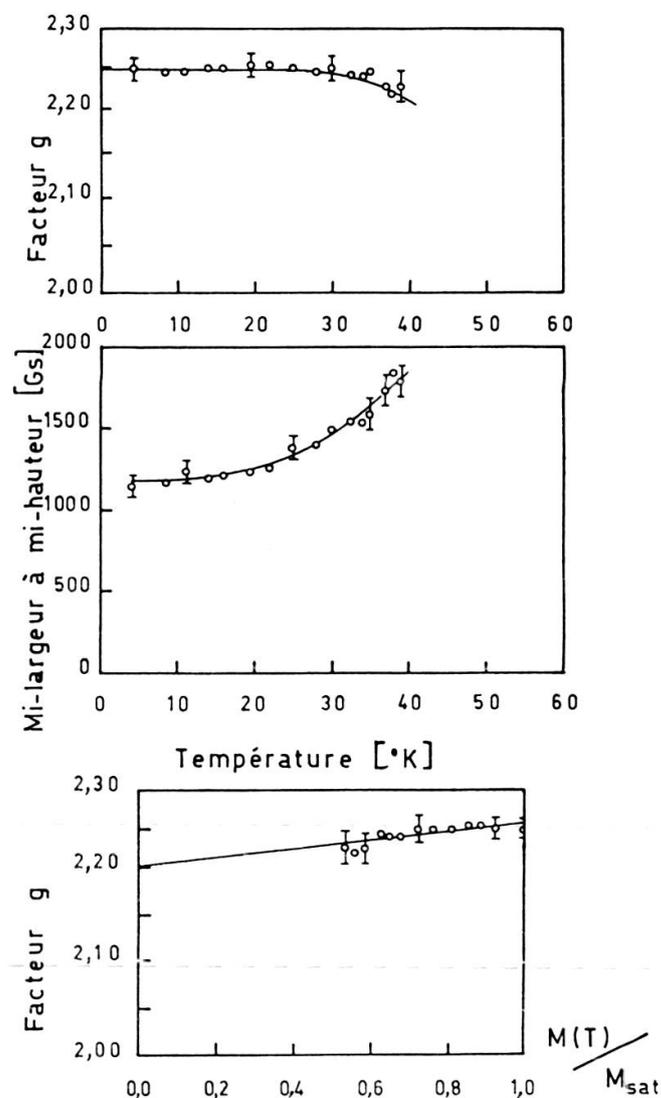


FIG. IV-6. — Résonance ferromagnétique du $(\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5) + 1\%$ Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: $2,20 \pm 0,025$.

mesures (DONZÉ, communication privée) et l'accord, au vu de la dispersion des mesures de facteur g , a été jugé satisfaisant. Dans les limites de la précision expérimentale le facteur g apparent a été trouvé dépendre linéairement de l'aimantation, ce qui a permis l'extrapolation à aimantation nulle en vue d'obtenir le facteur g vrai.

Cette procédure a été trouvée satisfaisante pour des alliages comme le Pd et $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ dopés avec 1% Fe. La largeur de raie est minimum et la résonance est visible dans un grand domaine de température. Pour des alliages comme le

(Pd₈₀Rh₂₀) + 1% Fe les difficultés proviennent de ce que la raie est considérablement plus large et visible seulement dans un étroit domaine de température, de sorte que l'extrapolation à aimantation nulle est très incertaine.

Nous avons reporté l'ensemble de ces mesures sur la figure IV-9 (les courbes en

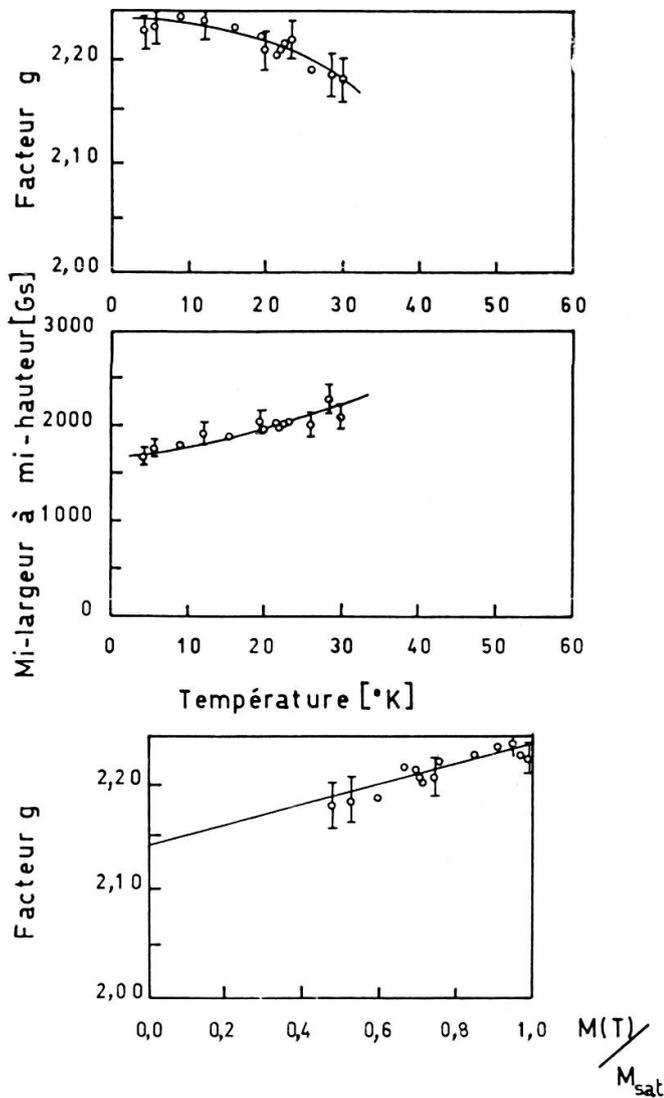


FIG. IV-7. — Résonance ferromagnétique du (Pd₉₀Rh₁₀) + 1% Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: 2,14 + 0,03.

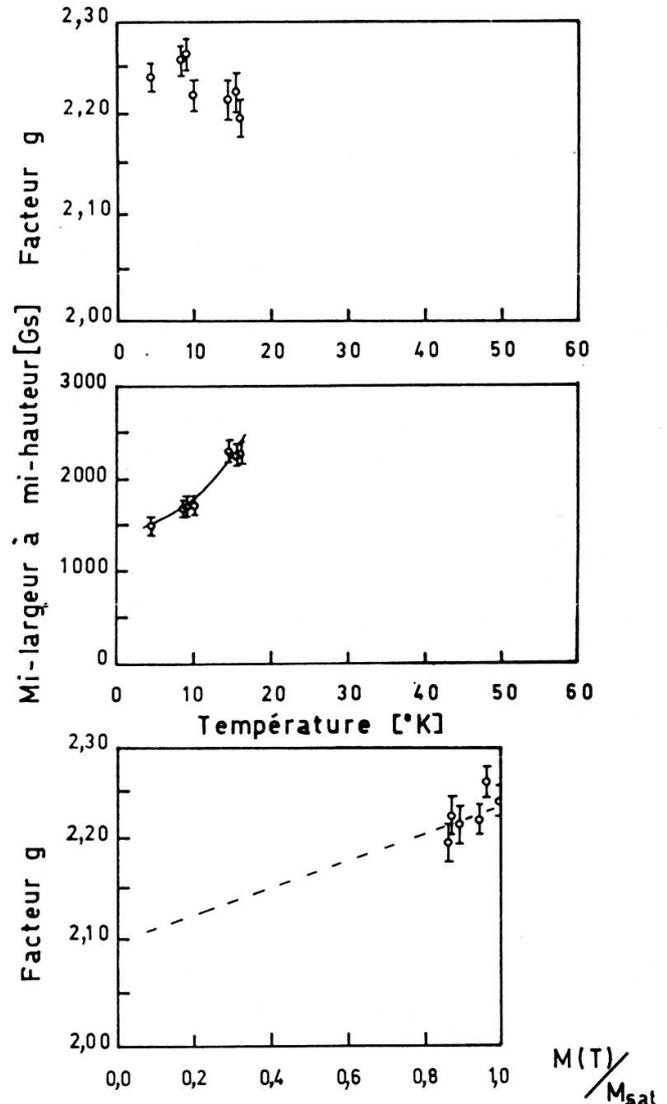


FIG. IV-8. — Résonance ferromagnétique du (Pd₉₀Ag₁₀) + 1% Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle estimée de 2,05 à 2,16.

pointillé seront discutées plus loin). Le résultat capital est que le facteur g varie avec la composition de la matrice hôte et passe par un maximum pour la composition Pd₉₅Rh₅. On remarque les limites d'erreur grandissantes au fur et à mesure que les alliages deviennent moins riches en Pd. Pour chaque alliage la largeur de raie diminue si l'on abaisse la température et tend vers une constante lorsque l'alliage est bien saturé. C'est cette dernière grandeur qui est reportée sur la figure IV-9. On constate que cette largeur est minimum au droit du Pd et non pas du Pd₉₅Rh₅.

Facteur g

Un certain nombre de faits indiquent que les atomes de Fe participent à la résonance avec un facteur g voisin de celui du Fe pur, et que les variations sont une conséquence des propriétés de la matrice. En effet nous savons par la diffraction neutronique que le moment porté par un atome de Fe dans l'alliage $PdFe$ est de l'ordre de $3,5 \mu_B$ et ne varie que peu avec la concentration (table IV-1). Pour le Fe pur on a encore un moment de $2,4 \mu_B$. Par ailleurs le champ interne sur un noyau de Fe mesuré par effet Mössbauer (ME) et résonance magnétique nucléaire (NMR) dans ces mêmes alliages $PdFe$ ne dépend que faiblement de la concentration et reste du même ordre dans le Fe pur ($PdFe$ par ME: CRAIG, MOZER et SEGNAU, 1965; $PdFe$ par NMR: BUDNICK et al. 1966; Fe pur par ME: RADO et SUHL, 1965, p. 202; Fe pur par NMR: RADO et SUHL, 1965, p. 369). Tout ces faits suggèrent que les atomes de Fe pur conservent une certaine identité dans le Pd et les alliages riches en Pd.

D'après un travail de MEYER et ASCH (1961), nous pouvons retenir que la meilleure valeur du facteur g de la résonance ferromagnétique du Fe pur est de 2,09; cette valeur est en accord avec les expériences de gyromagnétisme (effets Barnett et Einstein-de Haas).

Nous séparons nos alliages en deux systèmes ferromagnétiques couplés, l'un étant celui des impuretés, caractérisées par g_i et l'aimantation M_i , l'autre étant celui des électrons de conduction de la matrice hôte, caractérisés par g_h et M_h . En l'absence de termes d'amortissement le facteur g_{eff} de la résonance ferromagnétique de l'alliage est donné par:

$$g_{eff} = \frac{a}{a+b} g_h + \frac{b}{a+b} g_i \quad \text{avec} \quad a = g_i M_h \text{ et } b = g_h M_i \quad (3)$$

Cette formule est aussi connue sous la forme:

$$g_{eff} = \frac{M_h + M_i}{\frac{M_h}{g_h} + \frac{M_i}{g_i}} = \frac{(1-c)\mu_h + c\mu_i}{\frac{(1-c)\mu_h}{g_h} + \frac{c\mu_i}{g_i}} \quad (4)$$

μ_h et μ_i sont respectivement les moments individuels par un atome de la matrice hôte et un atome d'impureté, c est la concentration des impuretés. Cette relation a été établie par de nombreux auteurs: TSUYA (1952), WANGSNES (1953), etc. Elle se déduit aussi de la susceptibilité dynamique calculée avec le champ moléculaire (II-29). On voit immédiatement sur (3) que si M_h devient beaucoup plus grand que M_i , g_{eff} tend vers g_h , et vice-versa.

Cette relation a été appliquée précédemment aux systèmes $PdFe$, $Pd-Co$ et $Pd-Ni$. Les auteurs assignent à g_i une valeur proche de celle mesurée dans un métal

pur, mesurent g_{eff} et en déduisent une valeur g_h en s'aidant des résultats connus de la diffraction neutronique. Les résultats sont résumés dans la table IV-2.

TABLE IV-2.
Résonance ferromagnétique dans une série d'alliages

Matrice hôte	Concentration	Impureté magnétique	g_i (impureté)	g_{eff} mesuré	g_i (matrice) calculé	Référence
Pd	2,2%	Fe	2,06	2,16	2,20	Bagguley et al. (1967)
»	0,5 à 23%	Co	2,10	2,18 à 2,40	2,2 à 2,9	Bagguley et al. (1967)
»	23 à 75%	»	»	2,40 à 2,12	2,9 à 2,3	Bagguley et al. (1967)
»	10 à 100%	Ni	2,18	2,59 à 2,18	2,58	Fischer et al. (1968)
Pt	3,9%	Co	—	2,29	—	Bagguley et Robertson (1968)

Nous utilisons la même procédure pour nos alliages de la série Rh-Pd - Ag + 1% Fe. Nous adoptons la valeur $\mu_i = \mu_{Fe} = 3,5 \mu_B$ (voir table IV-1). Les données relatives à la matrice hôte sont déduites des mesures d'aimantation à saturation de CLOGSTON et al. (1962) à l'aide de la relation $M_{sat} = M_h + M_i$ (ces données sont reportées sur la figure IV-3). Nous tabulons encore g_{eff} en utilisant la valeur $g_i = g_{Fe} = 2,06$ (BAGGULEY et al. 1967) et un jeu de valeurs pour g_h allant de 2,15 à 2,30. La valeur 2,06 est un peu inférieure à celle de la résonance du Fe pur (2,09), mais elle s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux, qui sont reportés sur la figure IV-9. Les courbes en pointillé sont les valeurs g_{eff} calculées. Elles présentent un maximum au droit du Pd₉₅Rh₅, dû à la forte contribution de la matrice hôte à l'aimantation M_h .

On obtient donc une explication raisonnable de la variation du facteur g_{eff} en assignant à $g_i = g_{Fe}$ la valeur 2,06 et à g_h la valeur $2,25 \pm 0,05$. La précision limitée des résultats ne permet pas d'affirmer que cette valeur reste constante dans toute la série des alliages ferromagnétiques Rh - Pd - Ag + 1% Fe.

On sait que dans les expériences de résonance ferromagnétique les facteurs g plus grands que 2 rendent compte de la contribution de l'aimantation orbitale selon la relation (KITTEL, 1949):

$$g = 2 \frac{M_{spin} + M_{orb}}{M_{spin}} \tag{5}$$

Il apparaît que dans le Pd polarisé par des impuretés de la série du Fe, il est nécessaire de tenir compte d'une contribution orbitale à l'aimantation nettement plus élevée que celle qui a été estimée pour le Pd pur, donc paramagnétique, par SEITCHIK et al. (1964). En effet d'après (5) on trouve avec $g = 2,25$: $M_{orb}/M_{spin} = 12,5\%$, tandis que les auteurs sus-mentionnés estiment $\chi_{orb}/\chi_{spin} \cong 4\%$.

Une autre possibilité de vérifier si la relation (3) s'applique bien au système PdFe est de mesurer le facteur g en fonction de la concentration de Fe. Si la concentration croît, ce facteur g doit diminuer pour deux raisons: le terme $b = g_h M_i$ croît

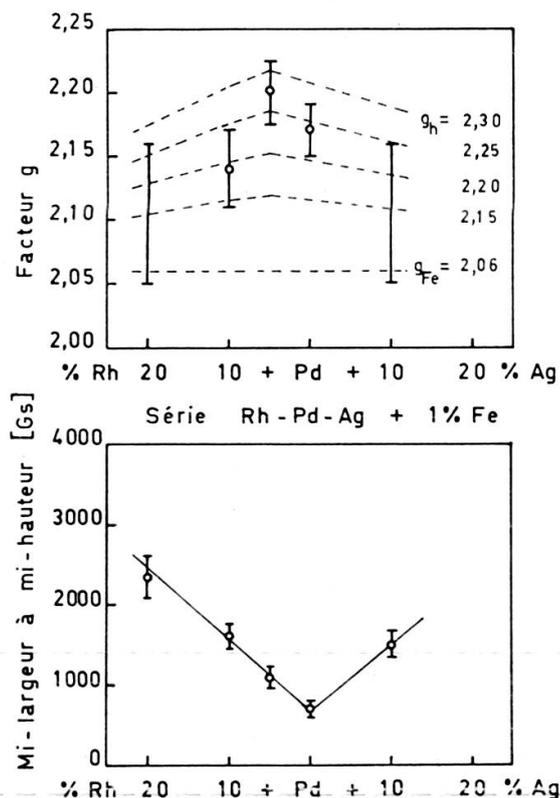


FIG. IV-9. — Résultats de la résonance ferromagnétique d'une série d'alliages Rh — Pd — Ag + 1% Fe. Les courbes pointillées sont calculées avec un jeu de valeurs g_h relatives à la matrice hôte.

et le terme $a = g_i M_h$ diminue puisque la susceptibilité de la matrice hôte diminue (voir l'introduction de ce chapitre). Une série de mesures vient d'être publiée par BAGGULEY et ROBERTSON (1968); nous avons cherché à expliquer les résultats à l'aide de la relation (3) et des mesures d'aimantation à saturation de la figure IV-2. Ce graphique donne le moment rapporté à un atome de Fe, et, en vue d'obtenir la contribution de la matrice hôte, nous avons soustrait la valeur $3,5 \mu_B$ attribuée à un Fe seul (table IV-1). Les valeurs g ainsi obtenues ont été trouvées beaucoup trop grandes aux hautes concentrations.

Les mesures de susceptibilité en haut champ de Foner (BUDNICK et al. 1968) montrent que la susceptibilité χ_h décroît très rapidement à partir d'une concentration de Fe de 0,5%. Nous utilisons ces données pour calculer la contribution de la matrice hôte à l'aide de la relation (2):

$$\mu_{sat} = \mu_{sat}^* + \mu_{sat}^* \lambda_1 \chi_h(c_{Fe})$$

Nous prenons $\mu_{sat}^* = 3,5 \mu_B$ et nous normalisons la constante λ_1 de façon à obtenir $\mu_{sat} = 9,7 \mu_B$ pour $c_{Fe} = 1\%$, ce qui nous donne des valeurs cohérentes avec celles de la figure IV-2, du moins aux faibles concentrations. La décroissance de g_{eff} ainsi calculée s'accorde raisonnablement avec les résultats expérimentaux, comme le montre la table IV-3.

TABLE IV-3.

*Résonance ferromagnétique dans une série d'alliages PdFe
Comparaison entre le g_{eff} mesuré et le g_{eff} calculé*

Alliage	g_{eff} mesuré Bagguley et Robertson (1968)	g_{eff} calculé avec $g_i = 2,06$ $g_h = 2,20$	g_{eff} calculé avec $g_i = 2,06$ $g_h = 2,25$
Pd + 0,5% Fe	2,18 + 0,02	2,155	2,185
1,0	2,16 + 0,02	2,145	2,18
1,7	2,16 + 0,02	2,14	2,165
4,0	2,10 + 0,02	2,12	2,14

De l'ensemble de ces mesures, nous concluons que les propriétés de résonance ferromagnétique des alliages PdFe et dérivés peuvent être comprises en distinguant deux systèmes ferromagnétiques couplés, l'un étant celui des impuretés de Fe caractérisées par $g_{Fe} = 2,06$ et l'autre celui des électrons de conduction de la matrice hôte, Pd ou alliage riche en Pd, caractérisée par $g_h = 2,25$. Cette dernière valeur reste à comprendre. Peut-être le Pd polarisé par des impuretés de Fe présente des similitudes avec le Ni, dont le facteur g du métal pur est aussi de 2,2.

3. ETUDE PAR RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE DES ALLIAGES Pd-H AVEC IMPURETÉS DE Fe

Système Pd-H

Le Pd est bien connu pour sa capacité à absorber de grandes quantités d'hydrogène. Les rayons X et d'autres méthodes (voir les références données par HANSEN, 1958, p. 790) montrent qu'il existe deux phases α et β . La phase α a une susceptibilité très faible en hydrogène: $(H/Pd)_{lim} \cong 0,025$; la constante du réseau

passé progressivement de 3,891 Å pour le Pd pur à 3,902 Å à la limite de la phase α . Si l'on augmente la teneur en hydrogène, les deux phases α et β coexistent jusqu'à la limite $H/Pd \cong 0,65$ où la phase α a complètement disparu. La nouvelle phase β est encore cubique faces centrées mais avec une constante réticulaire agrandie à 4,026 Å. La teneur en hydrogène peut encore être augmentée et la constante du réseau croît aussi. Les expériences de diffraction neutronique de WORSHAM et al. (1957) montrent que dans la phase β , à température ordinaire, les atomes d'hydrogène occupent 65% des positions interstitielles octaédriques de la maille c.f.c. Certaines anomalies ont été observées à environ 50° K et les mesures de diffraction neutronique de FERGUSON et al. (1965) suggèrent qu'à basse température il y a migration des atomes d'hydrogène vers les sites tétraédriques.

Les atomes d'hydrogène sont polarisés et les électrons ainsi libérés participent au remplissage de la bande d du Pd. La susceptibilité du système Pd-H diminue linéairement avec la concentration en hydrogène et le système devient diamagnétique pour $H/Pd \cong 0,65$ (voir par exemple MOTT et JONES, 1936, p. 200).

Un autre argument en faveur de l'interprétation du remplissage de la bande d est que la chaleur spécifique électronique de la phase β ne vaut plus que les 15% de celle du Pd pur (MACKLIET et SCHINDLER, 1966).

Système Pd-Fe-H

Pour de faibles concentrations de Fe, au moins jusqu'à 10%, le système Pd-Fe-H présente également deux phases α et β . La phase α ne contient que très peu ou pas d'hydrogène; elle est ferromagnétique avec un point de Curie θ_α . Pour des hydrogénations partielles, les mesures de BURGER et al. (1959) révèlent la présence de deux phases en ce sens que, sur les courbes d'aimantation en fonction de la température, on voit deux points de Curie ferromagnétiques θ_α et θ_β avec $\theta_\beta < \theta_\alpha$. A partir d'une certaine hydrogénation le point θ_α disparaît complètement. Le critère de changement de phase est que la susceptibilité à une température intermédiaire entre θ_α et θ_β ne doit plus dépendre du champ; en d'autres termes l'alliage à ces températures doit être purement paramagnétique au changement complet de phase. Ces résultats sont confirmés par des mesures de champ interne par effet Mössbauer; les échantillons qui présentent deux phases sont clairement mis en évidence, car les spectres correspondant à chacune des phases sont distincts (PHILLIPS et KIMBALL, 1968).

BURGER, VOGT et WUCHER (1959) ont avancé l'hypothèse que les atomes de Fe dilués dans l'alliage phase β se trouvaient dans l'état ionique ${}^6S_{5/2}$ qui est celui du Fe^{+++} . Deux arguments ont été présentés. Premièrement pour $T > \theta_\beta$ la phase β a un comportement paramagnétique avec un moment effectif de 5,8 à 5,9 μ_B qui correspond ainsi assez exactement au moment théorique du Fe^{+++} : 5,92 μ_B . Deuxièmement le rapport critique où la phase α a complètement disparu au profit de la phase β est une fonction décroissante de la concentration de Fe, et ceci d'une

manière cohérente avec l'hypothèse que le ion Fe participe aussi au remplissage de la bande d du Pd en donnant 3 électrons.

Nous avons entrepris des mesures de résonance dans du PdFe hydrogéné dans l'espoir que les ions Fe^{+++} supposés donneraient un signal paramagnétique avec un facteur g très voisin de 2 comme il convient à des états S ; c'est ce qui a été observé par exemple par SHALTIEL (1963) avec le Gd^{+++} (état ${}^8S_{7/2}$) dans le Pd hydrogéné.

Résultats expérimentaux

Nous avons hydrogéné un alliage Pd + 1% Fe par la méthode de l'hydrolyse. Le rapport H/Pd a été contrôlé par pesée et trouvé égal à 0,88, c'est-à-dire bien supérieur à celui qui réalise le changement complet de phase. Nous n'avons pas observé de résonance paramagnétique. A titre de contrôle, un alliage Pd + 1% Gd a été préparé dans les mêmes conditions et la résonance à 77° K a été observée sans difficulté. Ces observations excluent l'hypothèse avancée par BURGER et al. (1959) selon laquelle le Fe dans le Pd hydrogéné se trouverait dans l'état trivalent ${}^6S_{5/2}$.

Par contre en abaissant la température, dès 50° K environ la résonance ferromagnétique est observée. La raie est d'abord très large, puis tend vers une valeur constante dès 30° K. Ceci indique que par rapport à l'échantillon non hydrogéné, le point de Curie ferromagnétique est abaissé. Comme les données d'aimantation ne nous sont pas connues, nous avons estimé le facteur g d'après les mesures aux plus hautes températures et nous avons déterminé le facteur à $2,15 \pm 0,03$. Sans hydrogénation nous avons mesuré $2,17 \pm 0,02$. Ainsi le facteur g est égal ou un peu inférieur, ce qui semble indiquer que l'hydrogénation a pour effet de diminuer l'aimantation de la matrice hôte en laissant les atomes de Fe *inchangés*. En effet nous avons vu qu'une diminution de la contribution de la matrice hôte a pour effet de pousser la valeur g_{eff} vers celle du Fe.

A la température de l'hélium liquide les largeurs observées pour les alliages avec et sans hydrogène sont les mêmes et la résonance est tout aussi intense.

Il semble que les atomes de Fe ne soient donc pas directement affectés par l'hydrogénation. Ils subsistent avec leur facteur caractéristique g_{Fe} . L'hydrogénation aurait pour effet de diminuer la portée de la polarisation; chaque atome de Fe conserverait son domaine d'atomes Pd polarisés à saturation, mais en moins grand nombre. Les arguments en faveur de cette interprétation sont d'une part nos mesures de résonance ferromagnétique qui montrent que le facteur g n'est que très peu changé, et d'autre part la réduction du rapport $(\text{H/Pd})_{sat}$ lorsque la concentration en Fe augmente. Cette réduction s'explique si l'on admet qu'une partie des atomes de Pd, à savoir ceux qui sont près d'un atome de Fe, continue à former des nuages polarisés à saturation, dans lesquels les atomes d'hydrogène ne pénètrent pas.

RÉFÉRENCES

- BAGGULEY, D. M. S., W. A. CROSSLEY, and J. LIESEGANG, *Proc. Phys. Soc.* 90, 1047 (1967).
 — and J. A. ROBERTSON, *Phys. Letters* 27A, 516 (1968).
 BUDNICK, J. I., J. LECHATON, and S. SKALSKI, *Phys. Letters* 22, 405 (1966).
 — J. LECHATON, J. H. WERNICK, S. FONER, E. J. MCNIFF, D. J. KIM, and B. B. SCHWARTZ.
J. Appl. Phys. 39, 960 (1968).
 BURGER, J. P. *Journ. Phys. Rad.* 23, 530 (1962).
 — E. VOGT et J. WUCHER, *Comptes Rendus* 249, 1480 (1959).
 CABLE, J. W., E. O. WOLLAN, and W. C. KOEHLER, *Phys. Rev.* 138, A755 (1965).
 CRAIG, P. P., B. MOZER, and R. SEGNAN, *Phys. Rev. Letters* 14, 895 (1965).
 CRAIG, P. P., R. C. PERISHO, R. SEGNAN, and W. A. STEYERT, *Phys. Rev.* 138, A1460 (1965).
 CLOGSTON, A. M., B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWIT, and R. C. SHERWOOD,
Phys. Rev. 125, 541 (1962).
 CRANGLE, J., *Phil. Mag.* 5, 335 (1960).
 — and W. R. SCOTT, *J. Appl. Phys.* 36, 921 (1965).
 DONIACH, S. and E. P. WOHLFARTH, *Proc. Roy. Soc.* A1447, 442 (1967).
 FERGUSON, G. A., A. I. SCHINDLER, T. TANAKA, and T. MORITA, *Phys. Rev.* 137, A483 (1965).
 FISCHER, G., A. HERR, and A. J. P. MEYER, *J. Appl. Phys.* 39, 545 (1968).
 HANSEN, M. « Constitution of Binary Alloys », McGraw-Hill, New York (1958).
 KITTEL, C. *Phys. Rev.* 76, 743 (1949).
 LOW, G. G. and T. M. HOLDEN, *Proc. Phys. Soc.* 89, 119 (1966).
 MACKLIET, C. A. and A. I. SCHINDLER, *Phys. Rev.* 146, 463 (1966).
 MCDOUGALD, M. and A. J. MANUEL, *J. Appl. Phys.* 39, 961 (1968).
 MEYER, A. J. P. and G. ASH, *J. Appl. Phys.* 32, 330S (1961).
 MOTT, N. F. and H. JONES, « The Theory of the Properties of Metals and Alloys », Dover Publications, New York (1958). First published by Clarendon Press, Oxford (1936).
 ORTELLI, J., C. SUSZ, E. WALKER et M. PETER, à paraître (HPA 1968).
 PHILLIPS, W. C., *Phys. Rev.* 138, A1649 (1965).
 — and C. W. KIMBALL, *Phys. Rev.* 165, 401 (1968).
 RADO, G. T. and H. SUHL (editors), « Magnetism — Vol. IIA », Academic Press, New York (1965).
 SEITCHIK, J. A., A. C. GOSSARD, and V. JACCARINO, *Phys. Rev.* 136, A1119 (1964).
 SHALTIEL, D., *J. Appl. Phys.* 34, 1190 (1963).
 — J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, and M. PETER, *Phys. Rev.* 135, A1346 (1964).
 SHULL, C. G. and Y. YAMADA, *J. Phys. Soc. Japan* 17, suppl. BIII, 1 (1962), (voir aussi la référence suivante).
 SHULL, C. G., p. 72 de « Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements » edited by P. A. Beck, Intersciences Publishers New York (1963).
 TROUSDALE, W. L., G. LONGWORTH, and T. A. KITCHENS, *J. Appl. Phys.* 38, 922 (1967).
 TSUYA, N. *Progr. Theor. Phys.* (Kyoto) 7, 263 (1952).
 VUILLEMIN, J. H. *Phys. Rev.* 144, 369 (1966).
 WANGSNES, R. K. *Phys. Rev.* 91, 1085 (1953).
 WORSHAM, J. E., M. K. WILKINSON, and C. G. SHULL, *Phys. Chem. Solids* 3, 307 (1957).

APPENDICE A

CALCUL DE χ_+ ($\omega = 0$) $\equiv \chi_z$

Ce calcul, qui montre que le modèle est bien cohérent, ne présente pas de difficultés particulières; tout est dans la manière convenable de grouper les termes afin de mettre en évidence les simplifications possibles.

Cas particulier : $\delta_{ie} = \delta_{ei} = 0$

Il est utile de définir les quantités suivantes:

$$\omega_i' = \omega_i + a + i\delta_{iL}$$

$$\omega_e' = \omega_e + b + i\delta_{eL}$$

Alors les définitions (II-17) deviennent:

$$\varepsilon_i = \omega_i + a - i\delta_{iL} = \omega_i'$$

$$\zeta_i = \frac{g_i}{g_e} b + i\lambda_{ie}\beta\delta_{iL} = \lambda_{ie}\beta \left(\frac{1}{\beta} g_i \mu_B M_z + i\delta_{iL} \right)$$

mais selon (II-2) $M_z = \beta (f_z + \lambda_{ie}m_z)$, d'où:

$$\zeta_i = \lambda_{ie}\beta (\omega_i + a + i\delta_{iB}) = \lambda_{ie}\beta\omega_i'$$

$$\eta_i = \frac{1}{\lambda_{ie}} \left(\frac{g_i}{g_e} b + i\lambda_{ie}\beta\delta_{iL} \right) = \frac{1}{\lambda_{ie}} \zeta_i = \beta\omega_i'$$

La susceptibilité χ_+ ($\omega=0$) donnée par (II-18) s'écrit:

$$\begin{aligned} \chi_+ (\omega = 0) &= \frac{\eta_i (\varepsilon_e + \zeta_e) + \eta_e (\varepsilon_i + \zeta_i)}{\varepsilon_i \varepsilon_e - \zeta_i \zeta_e} = \frac{\beta\omega_i' \omega_e' (1 + \lambda_{ie}\alpha) + \alpha\omega_i' \omega_e' (1 + \lambda_{ie}\beta)}{\omega_i' \omega_e' - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta \omega_i' \omega_e'} = \\ &= \frac{\alpha + \beta + 2 \lambda_{ie} \alpha \beta}{1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta} \end{aligned}$$

On retrouve donc la susceptibilité statique donnée par (II-7) grâce à une simplification par la quantité $\omega_i \omega_e$.

Cas général : δ_{ie} et $\delta_{ei} \neq 0$

L'idée est de faire apparaître les quantités ω'_i et ω'_e de façon à effectuer une simplification semblable au cas précédent. On obtient alors pour les définitions (II-17):

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \omega'_i + i\delta_{ie} + i\lambda_{ie}\alpha\delta_{ei} \\ \zeta_i &= \lambda_{ie}\beta \left[\frac{1}{\beta} g_i \mu_B M_z + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) \right] + i\delta_{ei} \\ \zeta_i &= \lambda_{ie}\beta(\omega_i + a + i\delta_{iL}) + i\lambda_{ie}\beta\delta_{ie} + i\delta_{ei} \\ \zeta_i &= \lambda_{ie}\beta\omega'_i + i\lambda_{ie}\beta\delta_{ie} + i\delta_{ei} \\ \eta_i &= \frac{1}{\lambda_{ie}} [\zeta_i - i(1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei}] = \beta\omega'_i + i\beta\delta_{ie} - i\alpha\delta_{ei}\end{aligned}$$

Le dénominateur $D = \varepsilon_i \varepsilon_e - \zeta_i \zeta_e$ de χ_+ ($\omega=0$) s'écrit:

$$\begin{aligned}D &= \omega'_i \omega'_e (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) + i\omega'_i \cdot \delta_{ei} (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) + i\omega'_e \cdot \delta_{ie} (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) - \\ &\quad - (\delta_{ie} + \delta_{ei} \lambda_{ie} \alpha) (\delta_{ei} + \delta_{ie} \lambda_{ie} \beta) + (\delta_{ie} \lambda_{ie} \beta + \delta_{ei}) (\delta_{ei} \lambda_{ie} \alpha + \delta_{ie}) \\ D &= \omega'_i \omega'_e (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) + i\omega'_i \omega'_e (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) \left(\frac{\delta_{ei}}{\omega'_e} + \frac{\delta_{ie}}{\omega'_i} \right)\end{aligned}$$

Le numérateur $N = \eta_i (\varepsilon_e + \zeta_e) + \eta_e (\varepsilon_i + \zeta_i) = N_i + N_e$ s'écrit

$$N_i = [\beta\omega'_i + i(\beta\delta_{ie} - \alpha\delta_{ei})] \{ \omega'_e (1 + \lambda_{ie}\alpha) + i[(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} + (1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei}] \}$$

Il est utile pour calculer $N_i + N_e$ de remarquer que le terme $(\beta\delta_{ie} - \alpha\delta_{ei})$ change de signe à l'opération $i \rightarrow e$ et $e \rightarrow i$, tandis que le terme $[(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} + (1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei}]$ est invariant, d'où:

$$\begin{aligned}N &= N_i + N_e = \omega'_i \omega'_e (\alpha + \beta + 2\lambda_{ie}\alpha\beta) + \\ &\quad + i\omega'_i \omega'_e \left(\frac{\beta}{\omega'_e} + \frac{\alpha}{\omega'_i} \right) [(1 + \lambda_{ie}\beta)\delta_{ie} + (1 + \lambda_{ie}\alpha)\delta_{ei}] + \\ &\quad + i\omega'_i \omega'_e (\beta\delta_{ie} - \alpha\delta_{ei}) \left[\frac{1}{\omega'_i} (1 + \lambda_{ie}\alpha) - \frac{1}{\omega'_e} (1 + \lambda_{ie}\beta) \right]\end{aligned}$$

$$\chi_+ (\omega=0) = \frac{N}{D} = \frac{R + iT + iV}{S + iU}$$

$$R = \alpha + \beta + 2\lambda_{ie}\alpha\beta$$

$$S = 1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta$$

$$T = \left(\frac{\beta}{\omega'_e} + \frac{\alpha}{\omega'_i} \right) [(1 + \lambda_{ie}\beta) \delta_{ie} + (1 + \lambda_{ie}\alpha) \delta_{ei}]$$

$$U = (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) \left(\frac{\delta_{ei}}{\omega'_e} + \frac{\delta_{ie}}{\omega'_i} \right)$$

$$V = (\beta \delta_{ie} - \alpha \delta_{ei}) \left[\frac{1}{\omega'_i} (1 + \lambda_{ie}\alpha) - \frac{1}{\omega'_e} (1 + \lambda_{ie}\beta) \right]$$

On remarque que $\frac{R}{S}$ n'est rien d'autre que la susceptibilité statique; il faut donc vérifier l'identité suivante:

$$\frac{R + iT + iV}{S + iU} \stackrel{?}{=} \frac{R}{S} \quad \text{ou encore} \quad ST + SV \stackrel{?}{=} RU$$

En explicitant tous les termes dans la dernière relation, on constate qu'ils s'annulent tous deux à deux et l'on obtient bien une identité. On a ainsi démontré que:

$$\chi_+(\omega=0) \equiv \frac{\alpha + \beta + 2\lambda_{ie}\alpha\beta}{1 - \lambda_{ie}^2\alpha\beta} = \chi_z$$

Remarque:

A aucun moment dans ce calcul nous n'avons fait de simplification provenant de la loi de bilan détaillé. Ainsi le résultat ci-dessus en est totalement indépendant.

APPENDICE B

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES PHASES DE LAVES

Le composé LaRu_2 appartient à l'une des phases de Laves, qui occupent une place particulière parmi les composés intermétalliques. Par simple curiosité, nous avons été amenés à examiner plus en détail leurs propriétés.

Nous considérons essentiellement les composés AB_2 , où A est un élément avec 3 électrons de valence (électrons n'appartenant pas au cœur gaz noble) et B un élément de transition. On reporte sur un tableau similaire à celui des éléments les phases de Laves connues (BECK, 1963, p. 146) en gardant A constant et en faisant varier B . La figure B-1 montre que les composés existants sont groupés dans les colonnes avec B ayant 7 à 10 électrons de valence. Si A est un élément avec 4 électrons, le groupement subsiste mais est déplacé vers la gauche comme le montre la figure B-2. Réciproquement si A n'a que 2 électrons, le groupement est alors déplacé vers la droite comme le montre la figure B-3. Ceci suggère de calculer le nombre moyen d'électrons de valence par site réticulaire et l'on constate que les composés existants sont groupés autour de la concentration de 6 à 7 électrons par site réticulaire.

Si l'on reporte dans les cases les températures connues de transition supraconductrice (MATTHIAS et al. 1963), on constate que les composés formés avec $B = \text{Ru}, \text{Os}$ et Ir sont, à une exception près, supraconducteurs avec une température critique plus élevée que celle de l'élément B correspondant. Le fait que l'élément A soit supraconducteur ou pas ne joue que peu de rôle. Puisque les propriétés électroniques du composé AB_2 sont dictées par l'élément B plutôt que par A , nous calculons le nombre moyen d'électrons de valence par atome B . Nous découvrons alors que les groupements sont centrés sur environ 10 électrons, ce qui suggère l'existence d'une bande d pleine ou presque pleine. Par exemple dans le LaRu_2 le La cède 3 électrons qui participent au remplissage d'une bande d propre aux atomes Ru, lesquels contribuent individuellement à raison de 8 électrons. Si l'on néglige le remplissage de la bande s , on trouve finalement 9,5 électrons de valence par atome de Ru.

Un point remarquable est que le rapport R_A/R_B des rayons atomiques des atomes A et B peut varier dans de fortes limites: 1,05 à 1,68 (BECK, 1963, p. 153). On sait que l'on peut considérer les cristaux métalliques comme résultant de l'empilement de sphères rigides, et que les structures qui réalisent un bon remplissage sont favorisées. Pour les phases de Laves on peut calculer que le remplissage optimum est réalisé avec le rapport $R_A/R_B = 1,225$. Et précisément pour certaines phases de Laves le modèle des sphères rigides est inadéquat, puisque des composés peuvent

PHASES DE LAVES AB₂

A = Sc, Y, La et Lu B = élément de transition

Ca	Sc	Ti 0,39	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0,91
Sr	Y	Zr 0,55	Nb 9,25	Mo 0,92	Tc 11,2	Ru 0,49	Rh	Pd	Ag	Cd 0,56
Ba	La ~ 6	Hf 0,16	Ta 4,48	W	Re 1,67	Os 0,65	Ir 0,14	Pt	Au	Hg ~ 4

température de
transition supra -
conductrice [° K]

ScMn ₂	ScFe ₂	ScCo ₂	ScNi ₂
ScTc ₂	ScRu ₂ 1,7	ScRh ₂	
ScRe ₂	ScOs ₂ 4,6	ScIr ₂ 1,0	ScPt ₂

Sc B₂

YMn ₂	YFe ₂	YCo ₂	YNi ₂
	YRu ₂ 1,5	YRh ₂	
YRe ₂ 1,8	YOs ₂ 4,7	YIr ₂ 2,2	YPt ₂ 1,6

Y B₂

			LaNi ₂
	LaRu ₂ 1,6	LaRh ₂	
LaRe ₂	LaOs ₂ 6,5	LaIr ₂ 0,5	LaPt ₂ 0,5

La B₂

LuMn ₂	LuFe ₂	LuCo ₂	LuNi ₂
	LuRu ₂ 0,9	LuRh ₂	
LuRe ₂	LuOs ₂ 3,5	LuIr ₂ 2,5	LuPt ₂

Lu B₂

nombre moyen
d'électrons de valence
par atome B

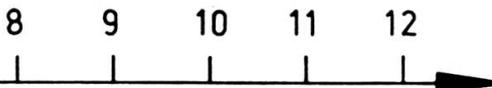


FIG. B-1. — Domaine d'existence des phases de Laves AB₂ avec A élément trivalent.

PHASES DE LAVES AB₂

A = Ti, Zr, Hf et Th B = élément de transition

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

température de transition supra-conductrice [°K]

TiCr ₂	TiMn ₂	TiFe ₂	TiCo ₂	TiZn ₂
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

TiB₂

ZrV ₂ 8,8	ZrCr ₂	ZrMn ₂	ZrFe ₂	ZrCo ₂	ZrZn ₂
	ZrMo ₂	ZrTc ₂	ZrRu ₂ 1,8		ZrB ₂
	ZrW ₂ 2,2	ZrRe ₂ 6,8	ZrOs ₂ 3,0	ZrIr ₂ 4,1	

HfV ₂	HfCr ₂	HfMn ₂	HfFe ₂	HfCo ₂	
	HfMo ₂	HfTc ₂			HfB ₂
	HfW ₂	HfRe ₂ 4,8	HfOs ₂ 2,7		

nombre moyen.
d'électrons de valence
par atome B

ThMn ₂				
	ThRu ₂ 3,6			
ThRe ₂	ThOs ₂	ThIr ₂ 6,5		

9 10 11 12

→

ThB₂

FIG. B-2. — Domaine d'existence des phases de Laves AB₂ avec A élément tétravalent.

PHASES DE LAVES AB₂

A = Mg, Ca, Sr et Ba

B = élément de transition

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

température de
transition supra-
conductrice [°K]

MgCo ₂	MgNi ₂	MgCu ₂	MgZn ₂
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

MgB₂

CaRh ₂ 6,4	CaPd ₂	CaCd ₂
CaIr ₂ 5,5	CaPt ₂	CaB ₂

SrRh ₂ 6,2	SrPd ₂	SrB ₂
SrIr ₂ 5,7	SrPt ₂	

nombre moyen
d'électrons de valence
par atome B

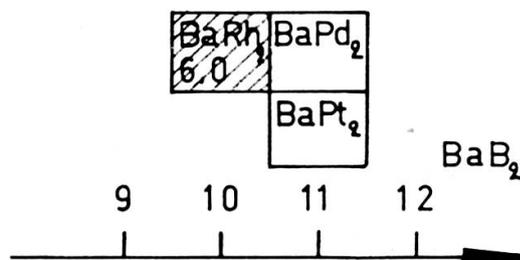


FIG. B-3. — Domaine d'existence des phases de Laves AB₂ avec A élément bivalent.

accepter des atomes dont les rayons diffèrent considérablement du rapport idéal. Ceci montre que pour l'existence d'un composé, le facteur résultant de considérations géométriques est contrebalancé par d'autres facteurs. Pour les phases de Laves considérées ici, un de ces facteurs a donc été identifié comme étant la possibilité de former une bande d liée aux atomes B du composé AB_2 avec environ 10 électrons par atome B .

La considération de la structure cristalline donne un certain support à cette dernière idée. Trois phases de Laves sont connues, la phase cubique type $MgCu_2$ (Strukturbericht C15), la phase hexagonale type $MgZn_2$ (C14) et enfin une autre phase hexagonale type $MgNi_2$ (C36). Cette dernière n'est pas considérée ici, puisqu'elle ne comprend que les composés $ThMg_2$, $ScFe_2$, $MgNi_2$ et $NbZn_2$. Le point commun entre ces composés qui justifie la dénomination phase de Laves est clairement exposé dans le livre d'AZAROFF (1960, p. 298) et nous ne le reprenons pas ici. Nous avons relevé que dans les composés C15 et C14, les atomes B des éléments de transition sont distribués selon des chaînes à haute densité linéaire. Par exemple pour le $LaRu_2$, qui appartient aux composés cubiques C15, nous pouvons à l'aide des données cristallographiques (PEARSON, 1958) dessiner une figure et calculer que les distances Ru-Ru sont toutes égales à $2 \times 1,36 \text{ \AA}$, alors que le rayon métallique déduit du Ru métal pur est de $1,38 \text{ \AA}$. Les distances entre proches voisins Ru sont donc plus petites dans le composé que dans l'élément lui-même. Cette situation présente des analogies avec celle rencontrée dans les composés intermétalliques AB_3 avec la structure β - W , où il est bien connu que les atomes A forment un sous-réseau cubique centré, tandis que les atomes B sont distribués dans un système de trois chaînes dans les directions des arêtes du cube centré des atomes A , et avec 2 atomes B par unité de longueur de maille cristalline. Les distances B-B dans AB_3 peuvent être aussi plus petites que les distances entre plus proches voisins de l'élément B . Ce fait a suggéré à LABBÉ et FRIEDEL (1966) un modèle où l'on ne s'occupe que de ces chaînes à haute densité linéaire. Ces auteurs ont calculé la structure de bande dans l'approximation des liaisons fortes, c'est-à-dire en ne tenant compte que du recouvrement des orbitales de deux atomes B consécutifs de la même chaîne, toutes les autres intégrales de recouvrement étant négligées. On obtient ainsi une structure électronique avec une bande qui ne concerne que les atomes B , et sur la base de ce modèle les auteurs mentionnés ont calculé une densité d'états qui a la particularité de présenter des pics très étroits.

Malheureusement dans les phases de Laves la situation est plus compliquée que dans les structures β - W , où les trois chaînes sont indépendantes, de sorte que chaque atome B n'a que 2 voisins appartenant à la même chaîne. Dans le $LaRu_2$ chaque atome de Ru appartient à 3 chaînes. Le nombre d'intégrales de recouvrement est ainsi plus élevé et il n'est pas permis d'extrapoler les résultats obtenus par Labbé et Friedel. Nous pensons néanmoins que la structure cristalline justifie l'image que nous nous sommes faite d'une bande de conduction liée aux atomes B , et présentant

vraisemblablement un pic dans la densité d'états lorsqu'on a environ 10 électrons de valence par atome B .

On peut encore dire que les phases de Laves considérées ici constituent un cas particulier d'une des règles de Hume-Rothery, qui énonce que deux métaux, tels que le Cu et le Zn, forment une suite de phases dont les limites correspondent à des nombres critiques d'électrons de valence. Il a été montré que ces concentrations critiques correspondent à des situations où la zone de Brillouin est presque pleine. Si l'on ajoute des électrons, il arrive un point où le cristal préfère changer de structure pour avoir une zone de Brillouin plus grande. Il faut cependant noter que, dans la règle de Hume-Rothery, on entend par électron de valence ceux qui n'appartiennent ni au cœur gaz noble, ni à la couche d pleine. Par exemple dans la séquence Ag-Cd-In-Sn il faut compter avec les valences 1-2-3-4.

Les phases de Laves considérées ici obéissent aussi à une situation stable où une bande est presque pleine, mais à la différence des phases de Hume-Rothery, elles font intervenir les électrons d dans les forces de liaison.

RÉFÉRENCES

- AZAROFF, L. V. « Introduction to Solids », McGraw-Hill, New York (1960).
BECK, P. A. (editor). « Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements », Intersciences Publishers, New York (1963).
LABBE, J. et J. FRIEDEL, *Journ. de Phys.* 27, 153 et 303 (1966).
MATTHIAS, B. T., T. H. GEBALLE, and V. B. COMPTON, *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963).
PEARSON, W. B. « A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys », Pergamon Press, New York (1958).
-

APPENDICE C

AIMANTATION DES ALLIAGES DU TYPE PdFe

Pour effectuer les corrections de champ démagnétisant, nous avons besoin de connaître pour un alliage l'aimantation totale en fonction de la température; en vue d'obtenir au moins une approximation grossière de cette fonction, nous l'avons calculée avec le modèle simple du champ moléculaire en admettant que l'interaction dominante est le couplage ferromagnétique entre les agglomérats ou « clusters » formés par les atomes de Fe et leurs voisins de Pd polarisé. Nous savons que pour des concentrations de 0,3 % et plus les régions de polarisation positive se chevauchent et ceci donne lieu à un fort couplage. Quel nombre quantique J faut-il attribuer au moment d'un agglomérat ?

Pour le PdFe μ_{sat} est de l'ordre de 10 à 12 μ_B et nous attribuons un nombre quantique J de façon à ce que $\mu_{sat} = g J \mu_B$. Le facteur g peut être pris à 2,06, de sorte que le nombre $J = 5$ représente bien un agglomérat (le choix de valeurs un peu différentes comme $J = 6$ ne change que très peu les résultats numériques).

Nous écrivons que le champ effectif agissant sur les agglomérats est $(f + \lambda M)$, f étant le champ extérieur, λ la constante de couplage entre les agglomérats et M l'aimantation totale. Pour calculer cette dernière, nous avons à résoudre le système suivant bien connu:

$$\frac{M(T)}{M_{sat}} = \frac{2J + 1}{2J} \coth \left[\frac{2J + 1}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} x \right] = B_J(x) \quad (1)$$

(fonction de Brillouin)

$$x = \frac{gJ\mu_B}{kT} [f + \lambda M(T)] \quad (2)$$

La constante λ est estimée à partir de la température de Curie θ_C . La distinction entre θ_f et θ_p ne peut pas être faite dans le cadre de ce modèle. Pour $x \ll 1$, $B_J(x)$ se réduit à $\frac{J + 1}{3J} x$; les équations (1) et (2) prennent alors la forme bien connue de la loi de

Curie-Weiss:

$$\frac{M(T)}{M_{sat}} = \frac{J + 1}{3J} \frac{gJ\mu_B}{kT} [f + \lambda M(T)], \quad \text{mais} \quad M_{sat} = gJ\mu_B N$$

N est le nombre de moments magnétiques par unité de volume si M est l'aimantation rapportée au volume, d'où:

$$M(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT} [f + \lambda M(T)] = \frac{C}{T} [f + \lambda M(T)]$$

$$\text{avec } C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k}$$

Nous pouvons mettre maintenant l'équation (2) sous une forme plus utile:

$$\frac{M(T)}{f} = \frac{C}{T - \theta_c} \quad \text{avec } \theta_c = \lambda C$$

$$M(T) + \frac{f}{\lambda} = \frac{kT}{\lambda g J \mu_B} x \quad \text{mais } \frac{1}{\lambda} = \frac{C}{\theta_c}$$

$$M(T) + \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k\theta_c} f = \frac{Ng\mu_B(J+1)}{3k\theta_c} kTx$$

$$\frac{M(T)}{M_{sat}} + \frac{g\mu_B(J+1)}{3k} \frac{f}{\theta_c} = \frac{J+1}{3J} \frac{T}{\theta_c} x,$$

$$\frac{T}{\theta_c} = \frac{1}{x} \frac{3J}{J+1} \left[B_J(x) + \frac{g\mu_B(J+1)}{3k} \frac{f}{\theta_c} \right] \tag{3}$$

$$\text{avec } \frac{M(T)}{M_{sat}} = B_J(x) \tag{1}$$

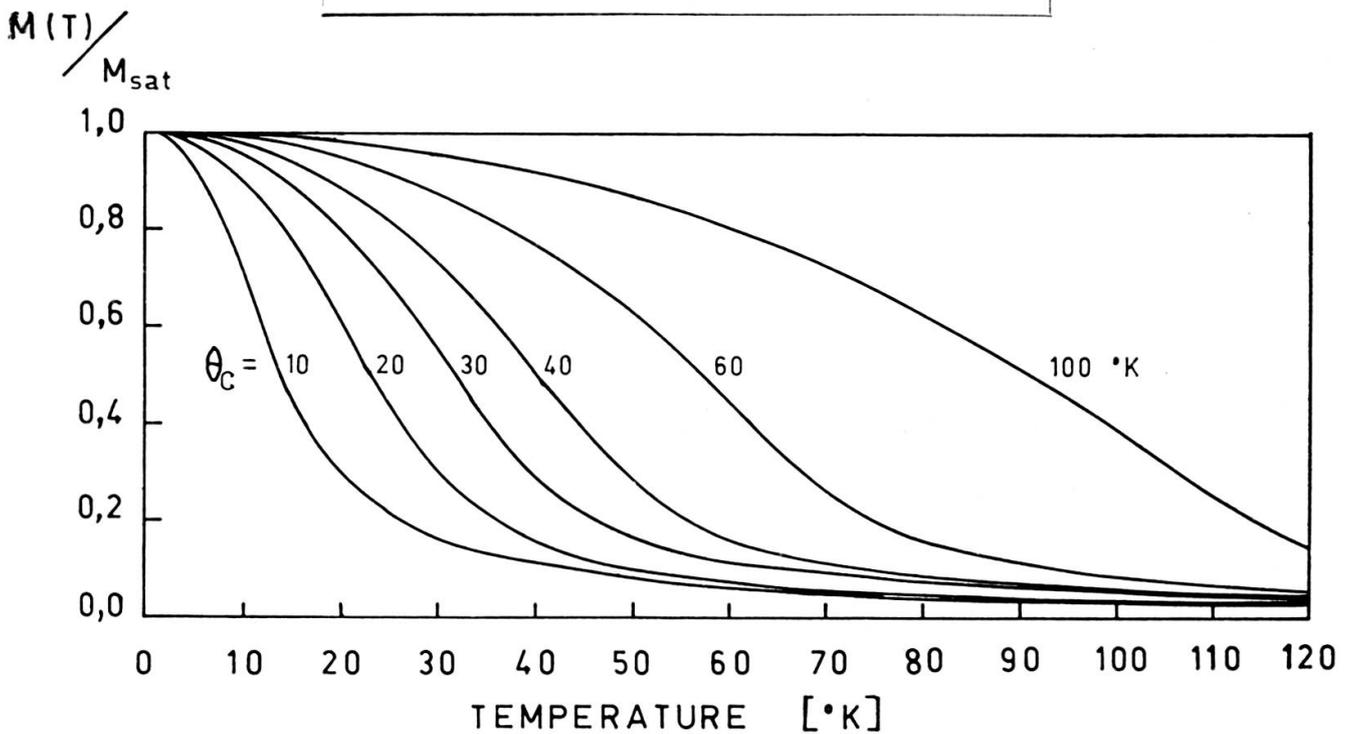


FIG. C-1. — Aimantation calculée avec le champ moléculaire $f + \lambda M$. $f = 12,5$ kGs $J = 5$, $g = 2$ et $\lambda = \theta_c/C$, θ_c est la température de Curie.

Nous prenons $J = 5$, $g = 2$ et $f = 12,5$ kGs. Cette dernière valeur correspond au champ appliqué dans nos mesures de résonance. θ_c est un paramètre. A chaque valeur arbitraire de x correspond une aimantation d'après (1) et une température d'après (3). Nous pouvons ainsi tracer un jeu de courbes d'aimantation en fonction de la température avec θ_c en paramètre (voir fig. C-1). Remarquons enfin que d'après la figure IV-1 θ_c est proportionnel à la concentration de Fe dans le domaine de 0,3% à 3% atomique avec le taux de 35° K par % de Fe, nous en concluons que le modèle ci-dessus décrit bien la situation avec une valeur λ constante.

Une telle procédure n'est valable que pour les alliages *PdFe* et les dérivés riches en Pd. Nous avons constaté que l'aimantation mesurée d'un alliage $\text{Pd}_{90}\text{Rh}_{10} + 1\%$ s'accordait approximativement avec nos courbes et les écarts n'influençaient pas la valeur de g déterminée par extrapolation à aimantation nulle.

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