

Antiferromagnétisme d'Alliages Dilués de Cobalt dans le Cuivre*

R. TOURNIER ET L. WEIL

*Laboratoire des Basses Températures, C.N.R.S.
 Université de Grenoble, Grenoble, France*

Dans les alliages dilués de cobalt dans le cuivre, l'aimantation peut se décomposer en un terme ferromagnétique et un terme antiferromagnétique. Le premier est caractérisé par de l'hystérésis et de la thermorémanence. On développe plus en détail les propriétés relatives au second; les températures de Néel sont approximativement proportionnelles à la concentration; les constantes de Curie sont supérieures à celles calculées en admettant que le cobalt introduit se présente sous forme d'atomes isolés.

Les alliages de métaux monovalents avec les métaux de transition ont fait l'objet de nombreuses études^{(1), (2)} en vue de déterminer la nature des interactions entre les ions dissous. Nous avons entrepris cette étude sur les alliages cuivre cobalt. On sait que le cobalt est peu soluble dans le cuivre et nous avons donc opéré uniquement à de très faibles concentrations. Désirant avoir du cobalt dissous et non des atomes de cobalt réunis en grains, nous avons mis au point une technique de trempe particulièrement brutale à partir de températures voisines de 950°C auxquelles le cobalt est dissous. Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de reconnaître que la fraction du cobalt précipité est alors extrêmement réduite.

La figure 1 permet d'ailleurs de définir les aspects caractéristiques des alliages étudiés. Pour un alliage refroidi lentement l'aimantation dans 20000 oe à 0,1°K est nettement inférieure à celle que devrait avoir le cobalt

introduit à l'état massif. Tout se passe comme si environ 0,5% étaient facilement solubles et dans un état peu magnétique. Les trempes successives et en particulier la troisième, extrêmement brutale dans un courant d'hydrogène, diminuent considérablement l'aimantation et amènent la quasi totalité du cobalt dans cet état.

La figure 2 est caractéristique des courbes d'aimantation obtenues pour les divers

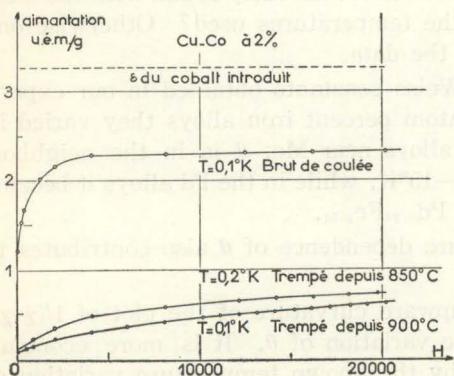


Fig. 1.

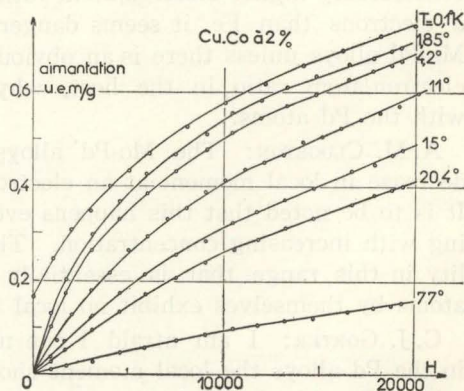


Fig. 2.

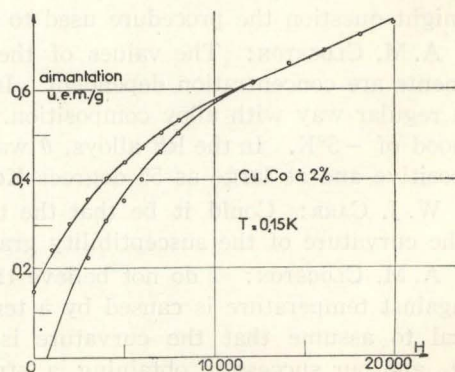


Fig. 3.

* Read by R. Pauthenet.

alliages que nous avons étudiés. On y reconnaît à toutes les températures une partie linéaire qui s'établit dès que le champ dépasse une dizaine de milliers d'oersteds (13000 oe dans le cas du 2%). Dans les champs plus petits l'aimantation varie suivant des lois relativement compliquées. A des températures suffisamment basses on voit même apparaître une aimantation rémanente et des phénomènes de thermorémanence.

Nous avons porté figure 3 pour un alliage à 2% trempé un cycle d'hystérésis à 0,15° et figure 4 la variation de l'aimantation rémanente à 0,08°K en fonction du champ magnétique maximum appliqué. Un champ d'environ 10000 oe suffit dans les deux cas pour sortir de la région des phénomènes irréversibles.

On peut dès lors d'une manière tout au moins formelle séparer l'aimantation en deux parties; l'une que nous appellerons ferromagnétique comprenant les phénomènes irréversibles, l'autre antiferromagnétique. On peut évaluer, par une extrapolation des

parties linéaires aux températures de mesure les plus basses, la partie ferromagnétique φ . Nous nous occupons ici uniquement de la partie antiferromagnétique.

On trouvera sur la figure 5 pour le même alliage à 2% la susceptibilité* dans 16000 oe en fonction de la température. Elle obéit à une loi de Curie-Weiss avec des températures de Curie négatives. On observe un maximum de susceptibilité (point de Néel)

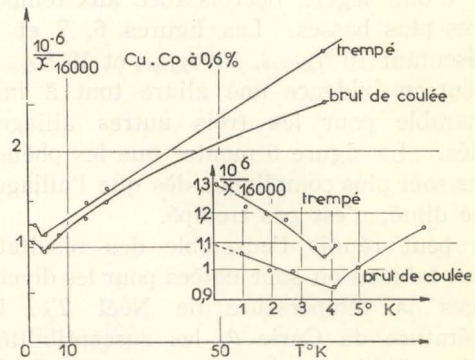


Fig. 6.

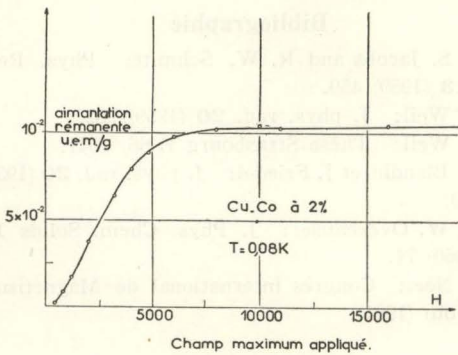


Fig. 4.

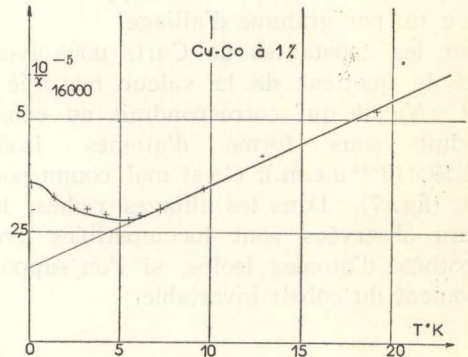


Fig. 7.

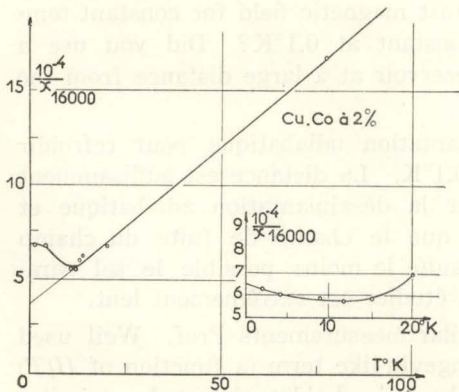


Fig. 5.

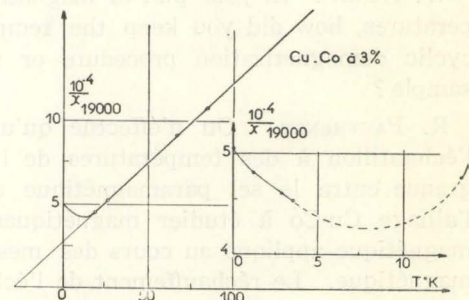


Fig. 8.

* La correction de diamagnétisme du cuivre ayant été effectuée.

Tableau I.

%	0,6	1	2	3
T_N	3,7°K	5,6	11,5	10
θ	-38°K	-8,5	-19	-32
χ_0	8×10^{-7}	$2,66 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-5}$
C/Γ	1	0,86	4,7	5,5
φ	$1,28 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	0,444	1,02
σ	0,975	1,625	3,25	4,874

suivi d'une légère décroissance aux températures plus basses. Les figures 6, 7 et 8 représentant $10^{-6}/\chi_{16000}$, $10^{-5}/\chi_{16000}$ et $10^{-4}/\chi_{19000}$ mettent en évidence une allure tout à fait comparable pour les trois autres alliages étudiés. La figure 6 montre que les phénomènes sont plus compliqués dès que l'alliage, même dilué, n'est pas trempé.

On peut réunir l'ensemble des résultats sur un tableau où sont notées pour les divers alliages la température de Néel T_N , la température de Curie θ , les susceptibilités au zéro absolu χ_0 , les constantes de Curie C , les aimantations de la partie ferromagnétique φ , et σ du cobalt total, supposé massif en u. e. m. par gramme d'alliage.

Pour les constantes de Curie nous avons donné le quotient de la valeur mesurée C par $\Gamma = N\mu^2/3k$ qui correspondrait au cobalt introduit sous forme d'atomes isolés ($\mu = 1,59 \times 10^{-20}$ u.e.m.); C est mal connu pour le 1% (fig. 7). Dans les alliages riches, les valeurs observées sont incompatibles avec l'hypothèse d'atomes isolés, si l'on suppose le moment du cobalt invariable.

Des θ négatifs élevés ainsi que des valeurs de C anormalement fortes avaient déjà été signalés antérieurement dans les alliages liquides dilués du cobalt⁽⁸⁾.

La température de Néel varie grossièrement comme la concentration conformément à la théorie^{(4), (5)}. L'anomalie de l'alliage à 3% peut être due à des précipités; la fraction φ/σ est d'ailleurs importante. Une théorie complète tenant compte à la fois de tous les aspects observés demanderait la prise en considération de phénomènes aux limites, tels que ceux suggérés par Néel⁽⁶⁾ pour des grains fins antiferromagnétiques.

Bibliographie

- 1 L. S. Jacobs and R. W. Schmitt: Phys. Rev. **113** (1959) 459.
- 2 L. Weil: J. phys. rad. **20** (1959) 282.
- 3 L. Weil: Thèse Strasbourg E 66, 1941.
- 4 A. Blandin et J. Friedel: J. phys. rad. **20** (1959) 160.
- 5 A. W. Overhauser: J. Phys. Chem. Solids **13** (1960) 71.
- 6 L. Néel: Congrès International de Magnétisme. Kyoto (1961).

DISCUSSION

W. HENRY: In your plot of magnetization against magnetic field for constant temperatures, how did you keep the temperature constant at 0.1°K? Did you use a cyclic demagnetization procedure or a large reservoir at a large distance from the sample?

R. PAUTHENET: On n'effectue qu'une désaimantation adiabatique pour refroidir l'échantillon à des températures de l'ordre de 0.1°K. La distance est suffisamment grande entre le sel paramagnétique utilisé pour la désaimantation adiabatique et l'alliage Cu-Co à étudier magnétiquement afin que le champ de fuite du champ magnétique appliqué au cours des mesures réchauffe le moins possible le sel paramagnétique. Le réchauffement de l'échantillon à étudier est extrêmement lent.

C. J. GORTER: In the discussion of earlier similar measurements Prof. Weil used the notion of a superparamagnetism, a large Langevin-like term (a function of H/T) being present. In other alloys Van Elst and Lubach in Leiden detected a similar term. Has this explanation been given up or modified?

R. PAUTHENET: Nous pensons maintenant que ces résultats expérimentaux peuvent recevoir une meilleure interprétation dans le cadre de la théorie de M. Néel sur les propriétés magnétiques des grains fins antiferromagnétiques: Sauf pour les alliages concentrés ou mal trempés, la formation de grains superparamagnétiques est ici très réduite.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN

VOL. 17, SUPPLEMENT B-I, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. I

The Isomer Shift in Fe⁵⁷

L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM AND V. JACCARINO

*Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill
New Jersey, U.S.A.*

The positions of the energy levels of a nucleus incorporated into an atom or an ion are influenced by the electrostatic monopole interaction of the nuclear charge and the surrounding electrons. The displacement of any level from its value for a bare nucleus will be proportional to the *s*-electron density at the nucleus and the constant of proportionality will depend upon the nuclear charge distributions. The energy of a γ -ray emitted between two levels with different charge distributions must then vary linearly with the prevailing *s*-electron density. In a Mössbauer experiment in which the emitter and absorber are different materials containing the same active nucleus, the difference in γ -ray energies will be observed as a shift of the center of the absorption line proportional to the difference of *s*-electron densities of the active nuclei in emitter and absorber.

For a uniform distribution of nuclear charge a nonrelativistic calculation which includes the distortion of the electron wave function inside the nuclear charge gives for the shift in γ -ray energy:

$$E_{\text{abs}} - E_{\text{em}} = \frac{2\pi Ze^2}{5} [R_{\text{is}}^2 - R_{\text{gr}}^2] [\Psi(0)_{\text{abs}}|^2 - |\Psi(0)_{\text{em}}|^2]$$

where *Z* is the nuclear charge, *R*_{is} and *R*_{gr} the radii of the isomeric and ground states and $|\Psi(0)_{\text{abs}}|^2$ and $|\Psi(0)_{\text{em}}|^2$ are the total *s*-electron densities at the nucleus for a point nucleus in the absorber and emitter. In

practice relativistic corrections are included.

A series of experiments has been made on the Fe⁵⁷ 14 keV γ -ray in which the emitting nuclei were in stainless steel and the absorbing nuclei in a variety of divalent and trivalent iron compounds, or in iron dissolved in various metals. The measured shifts in the Mössbauer absorption line furnish a measure of the *s*-electron density at the absorber nuclei relative to that at the nuclei in stainless steel.

The observed shifts may be classified in the following way: the divalent compounds have the largest shifts and the more ionic the compound the larger the shift; the trivalent compounds have the next largest shifts and are also arranged by ionicity; the metal solutions all have small shifts. It is to be noted that such a simple classification does not exist for similar data on tin (Kistner).

It must be concluded for the divalent and trivalent compounds that the *s*-electron density at the nucleus is primarily determined by the 3*d* configuration involved. The effect is one of shielding; the greater the number of 3*d*'s the lower the *s*-density. The dispersion of the shifts for different compounds of the same valency is due to the addition of 4*s*-electron density in covalent bonds and from an augmentation effect pointed out by Marshall and by Clogston. This is the change in effective number of 3*d*'s arising from the mixing of 3*d* wave functions with ligand wave functions. For configura-