

Zeitschrift:	Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber:	Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band:	22 (1969)
Heft:	3
Artikel:	Étude par résonance magnétique d'alliages à haute susceptibilité
Autor:	Dupraz, Jean
Kapitel:	IV: Étude des alliages Pd, Pd-Rh, Pd-Ag et Pd-H avec impuretés de Fe
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-739163

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 26.12.2025

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

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
- McDougald 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:

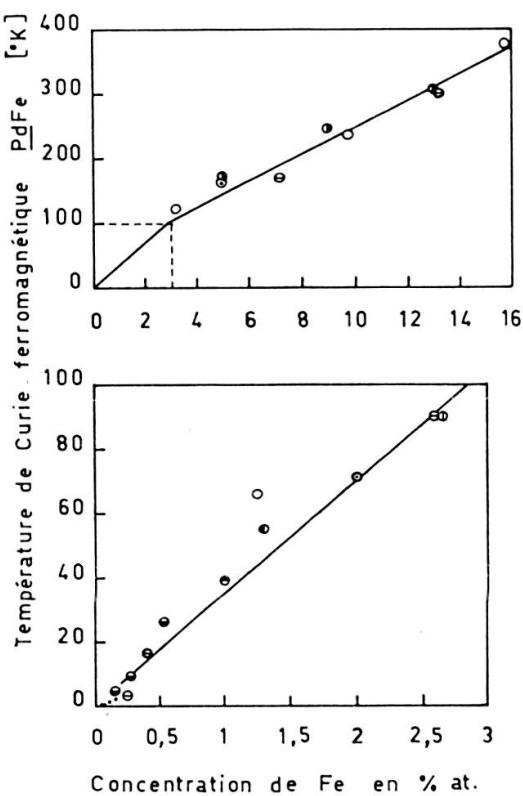


FIG. IV-1.

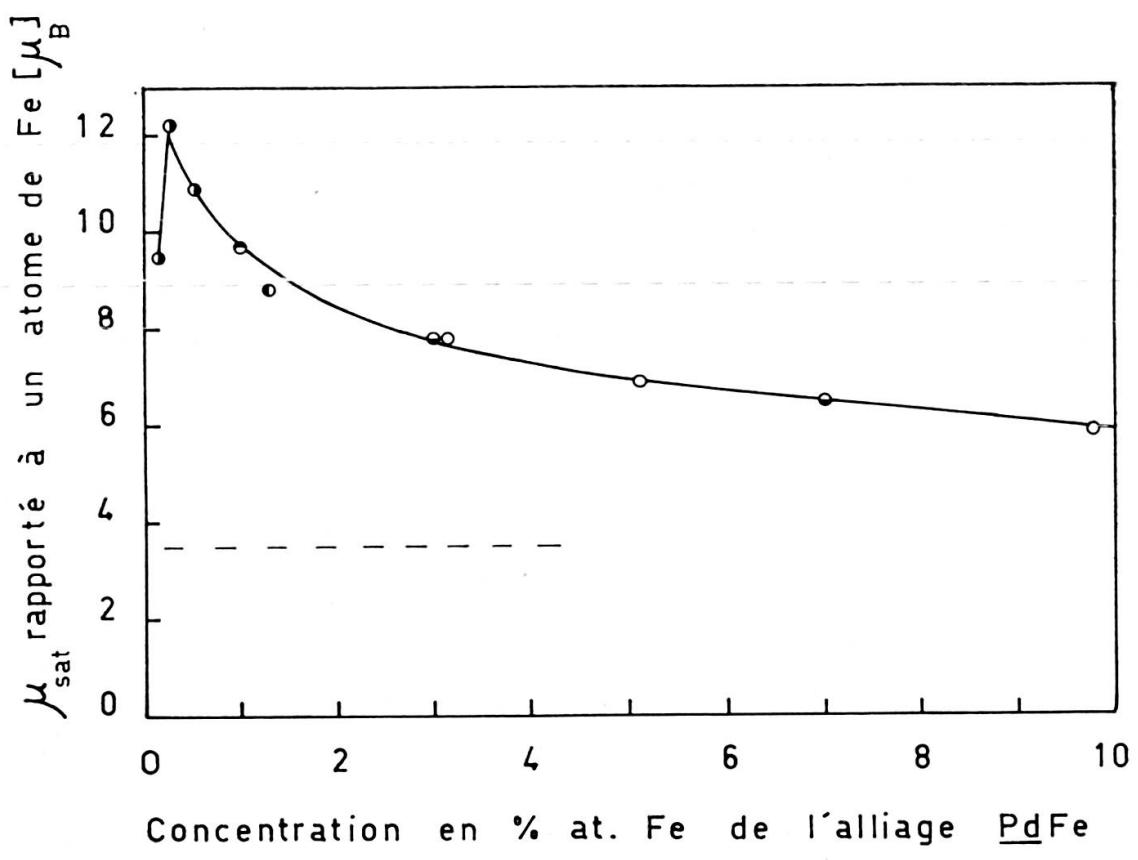


FIG. IV-2.

- 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	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,9 \pm 0,5 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,09 \pm 0,01 \mu_B \text{ a)} \\ \mu = -0,02 \pm 0,01 \mu_B \text{ b)} \end{cases}$ él. de cond.	Phillips (1965)
Pd + 3% Fe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,07 \pm 0,15 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,15 \pm 0,01 \mu_B \text{ a)} \end{cases}$	Cable et al. (1965)
Pd + 7% Fe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 3,02 \pm 0,11 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,26 \pm 0,02 \mu_B \text{ a)} \end{cases}$	»
Pd ³ Fe (désord.)	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,98 \pm 0,15 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,34 \pm 0,05 \mu_B \text{ a)} \end{cases}$	»
PdFe	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,85 \pm 0,08 \mu_B \\ \mu_{Pd} = 0,35 \pm 0,08 \mu_B \text{ a)} \end{cases}$	»
Fe (pur)	$\begin{cases} \mu_{Fe} = 2,39 \mu_B \\ \mu = -0,21 \mu_B \text{ b)} \end{cases}$ él. de cond.	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 McDougald 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).

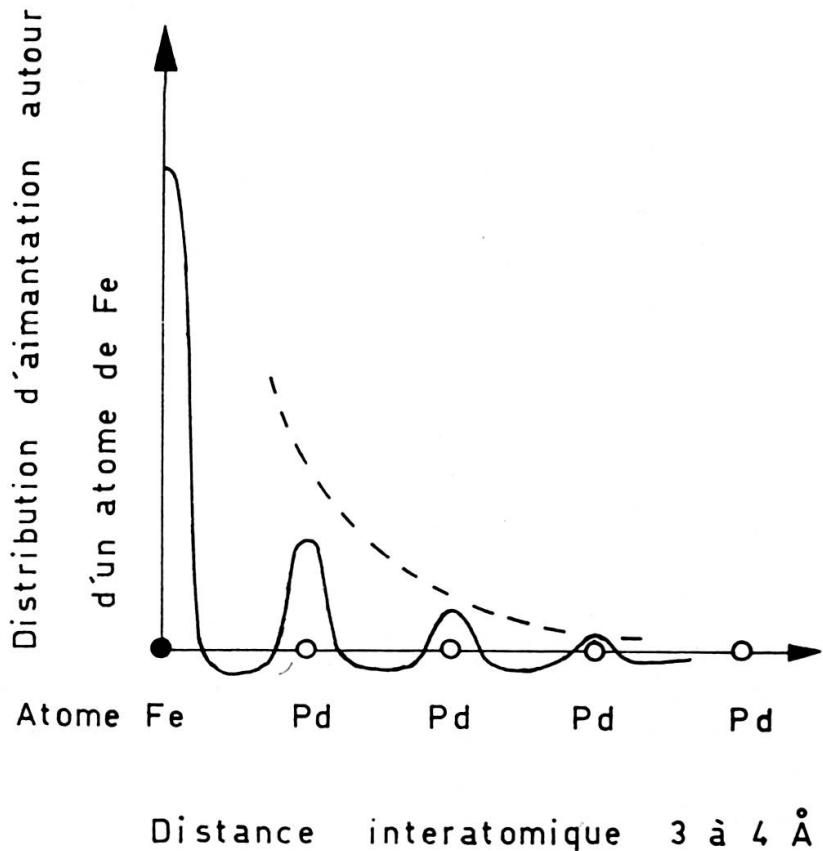


FIG. IV-3. — Image de la distribution d'aimantation dans un alliage dilué PdFe.

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 préférerons 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 (WANGNESS, 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. ETUDE 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 $4,2^\circ$ 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 $\pm 0,1\%$. 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

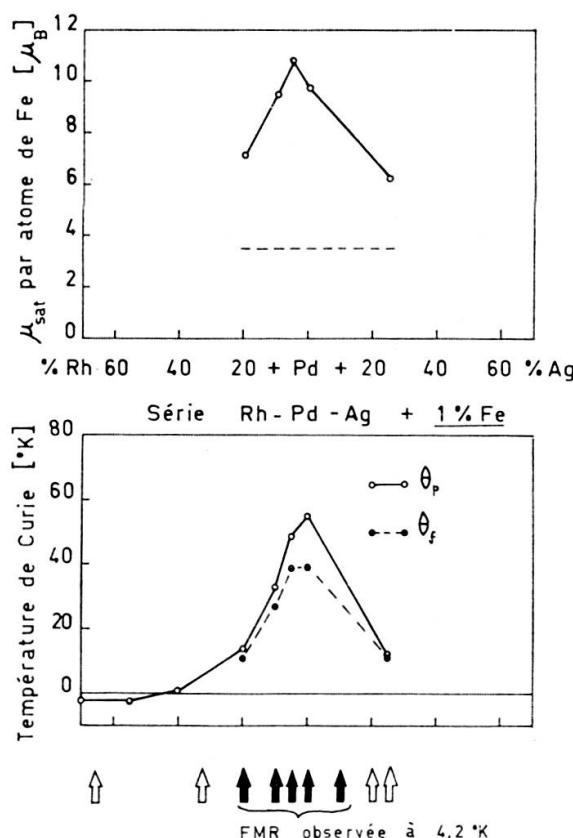


FIG. IV-4. — Corrélation entre le ferromagnétisme et l'observation de la résonance à 4,2 °K dans la série Rh — Pd — Ag + 1% Fe.

1,5 θ_f . 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 TE₀₁₁. 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

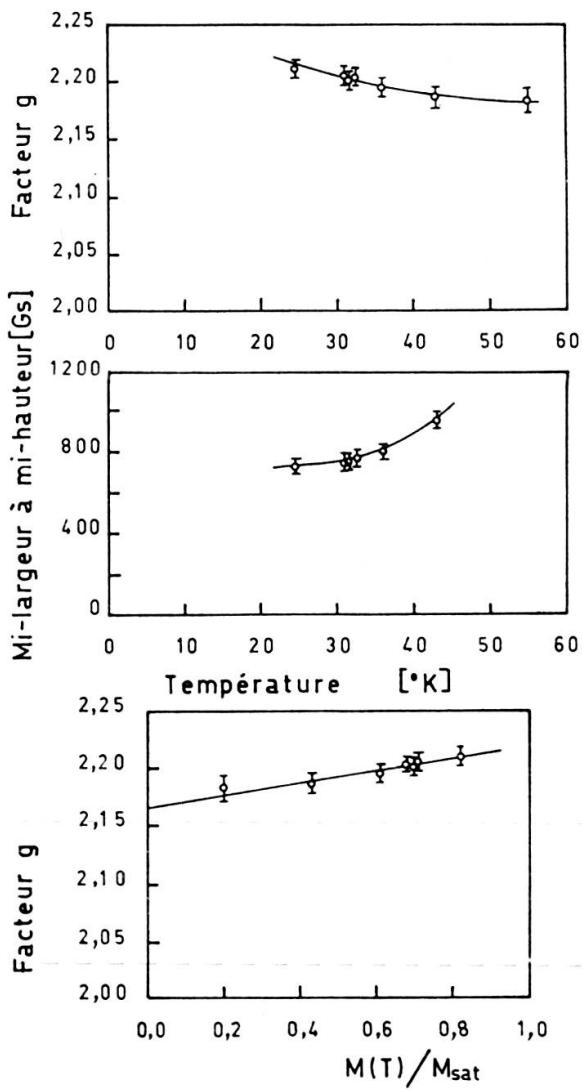


FIG. IV-5. — Résonance ferromagnétique du Pd + 1% Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: $2,17 \pm 0,02$.

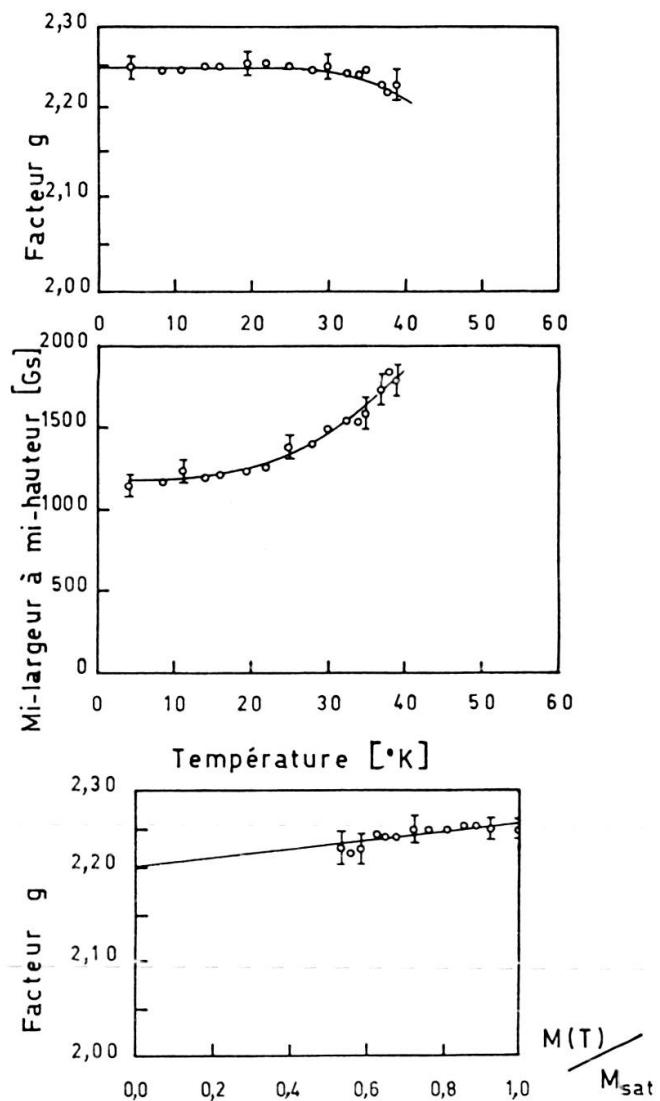


FIG. IV-6. — Résonance ferromagnétique du $(\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5) + 1\%$ Fe. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: $2,20 \pm 0,025$.

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

$(\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}) + 1\% \text{ Fe}$ 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

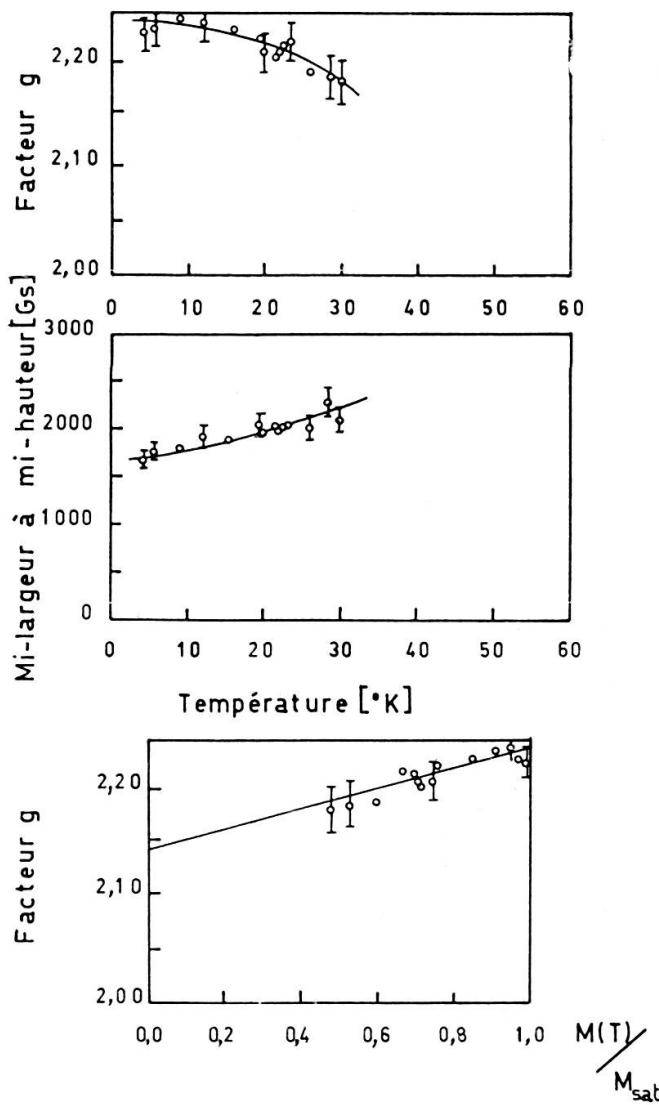


FIG. IV-7. — Résonance ferromagnétique du $(\text{Pd}_{90}\text{Rh}_{10}) + 1\% \text{ Fe}$. Valeur g extrapolée à aimantation nulle: $2,14 \pm 0,03$.

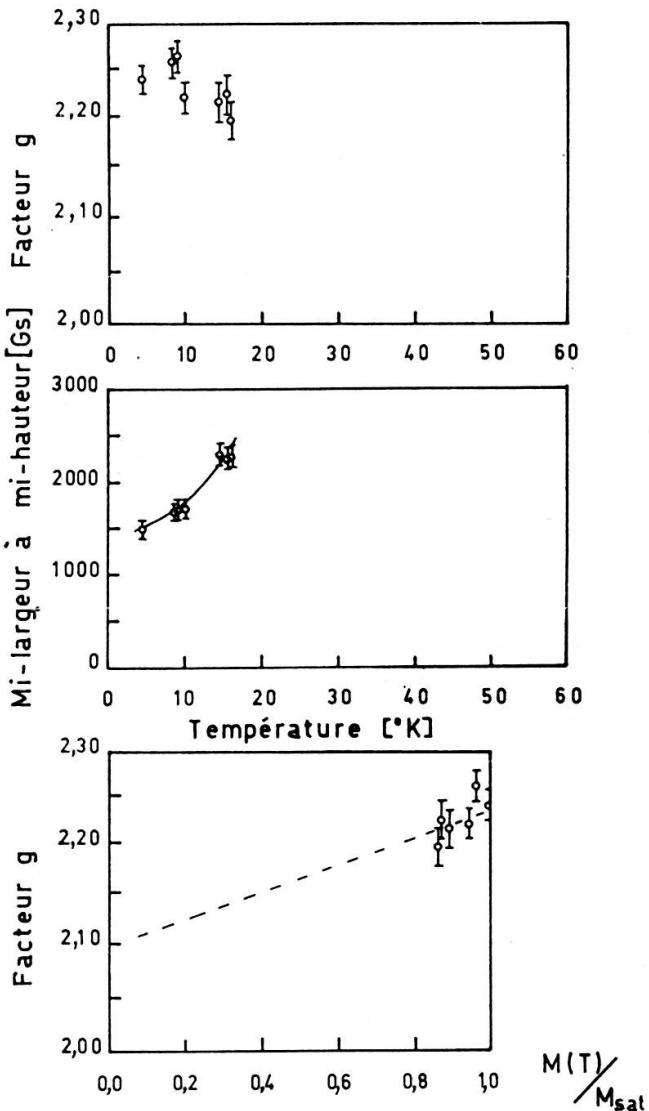


FIG. IV-8. — Résonance ferromagnétique du $(\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}) + 1\% \text{ Fe}$. Valeur g extrapolée à aimantation nulle estimée de $2,05$ à $2,16$.

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 $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$. 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 $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$.

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 Mösbauer (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 SEGNAN, 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), WANGNESS (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'a 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 $Pd_{9,5}Rh_5$, 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):

$$g = 2 \frac{M_{spin} + M_{orb}}{M_{spin}} \quad (5)$$

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

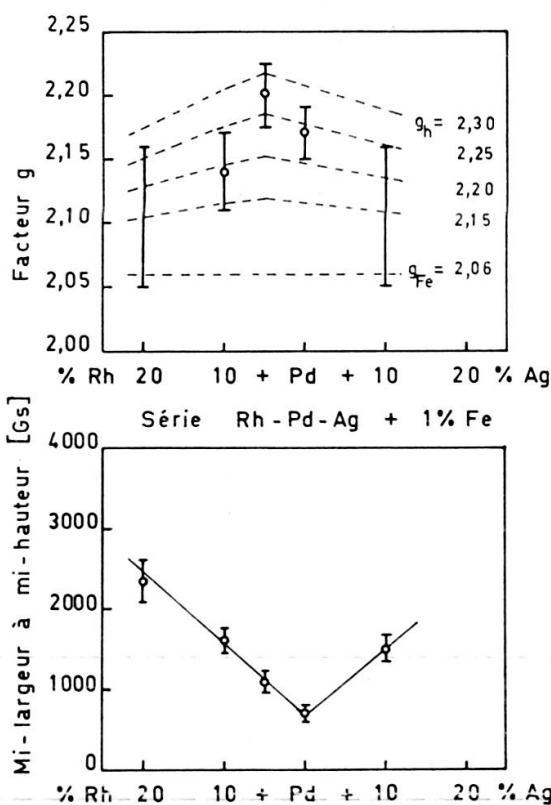


FIG. IV-9. — Résultats de la résonance ferromagnétique d'une série d'alliages Rh — Pd — Ag + 1% Fe. Les courbes pointillées sont calculées avec un jeu de valeurs g_h relatives à la matrice hôte.

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 Baggley 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			
1,0	2,18 + 0,02	2,155	2,185
1,7	2,16 + 0,02	2,145	2,18
4,0	2,16 + 0,02	2,14	2,165
	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

passe 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 hydrogénéation 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 hydrogénéation nous avons mesuré $2,17 \pm 0,02$. Ainsi le facteur *g* est égal ou un peu inférieur, ce qui semble indiquer que l'hydrogénéation 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'hydrogénéation. Ils subsistent avec leur facteur caractéristique g_{Fe} . L'hydrogénéation 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 $(\text{H}/\text{Pd})_{sat}$ 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).
- WANGNESS, R. K. *Phys. Rev.* 91, 1085 (1953).
- WORSHAM, J. E., M. K. WILKINSON, and C. G. SHULL, *Phys. Chem. Solids* 3, 307 (1957).