

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 18 (1965)
Heft: 2

Artikel: Susceptibilité métallique et résonance magnétique
Autor: Baud-Bovy, Françoise / Peter, Martin
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739185>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.04.2025

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

SUSCEPTIBILITÉ MÉTALLIQUE ET RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

PAR

Françoise BAUD-BOVY et Martin PETER

INTRODUCTION

La susceptibilité magnétique des métaux non ferromagnétiques permet d'élucider la structure interne de ces métaux et, pour cette raison, elle a été l'objet de nombreuses études pendant ces dernières dizaines d'années. Pendant longtemps les expériences se sont limitées à l'étude de la susceptibilité statique; plus récemment, la susceptibilité a pu être étudiée en fonction du temps et de l'espace, par les méthodes de résonance paramagnétique.

La susceptibilité statique χ est la somme de plusieurs contributions provenant des différents degrés de liberté des électrons métalliques (spin, orbite).

Le mouvement orbital des électrons liés aux atomes métalliques entraîne une contribution diamagnétique χ_{dia} et une contribution χ_{orb} due au paramagnétisme de Van Vleck. On a de plus un terme χ_L dû au mouvement orbital des électrons de conduction (diamagnétisme de Landau). En outre, on observe des contributions paramagnétiques dues aux spins des électrons métalliques. Dans les métaux simples (comme les alcalins), il existe une seule bande d'électrons métalliques, et la contribution de cette susceptibilité de spins des électrons s est χ_s . Dans les métaux de transition, il faut ajouter la susceptibilité de spins χ_d due aux électrons de la bande d . Ces contributions sont généralement plutôt faibles, de l'ordre de 10^{-5} U.E.M./mole. En plus, il faut ajouter une susceptibilité χ_i due aux impuretés magnétiques dissoutes dans les métaux; elle est faible dans les métaux très purs, mais peut devenir importante dans les alliages (avec des terres rares, par exemple).

TERMES DE SUSCEPTIBILITÉ

Comme nous venons de le voir, la susceptibilité métallique peut s'écrire:

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_L + \chi_s + \chi_d + \chi_i \quad (1)$$

a) χ_L peut donner lieu dans les métaux de la plus haute pureté à l'effet de Haas-van Alphen. En général, on peut considérer que $\chi_L = (-1/3) \chi_s$.

b) χ_s est lié à la densité d'état (par direction de spin) des électrons s à la surface de Fermi $N_s(E_F)$ par:

$$\chi_s = \frac{(g_e \beta)^2 N_s(E_F)}{2} \quad (2)$$

où g_e est le facteur de Landé de l'électron et β est le magnéton de Bohr.

c) χ_d est tel que, si $\chi_d^0 = (g_e \beta)^2 N_d(E_F)/2$:

$$\chi_d = \frac{\chi_d^0}{1 - \bar{v} N_d(E_F)} \quad (3)$$

où \bar{v} représente l'interaction d'échange entre électrons d . La densité d'état (par direction de spin) des électrons d à la surface de Fermi $N_d(E_F)$ peut être déterminée à l'aide

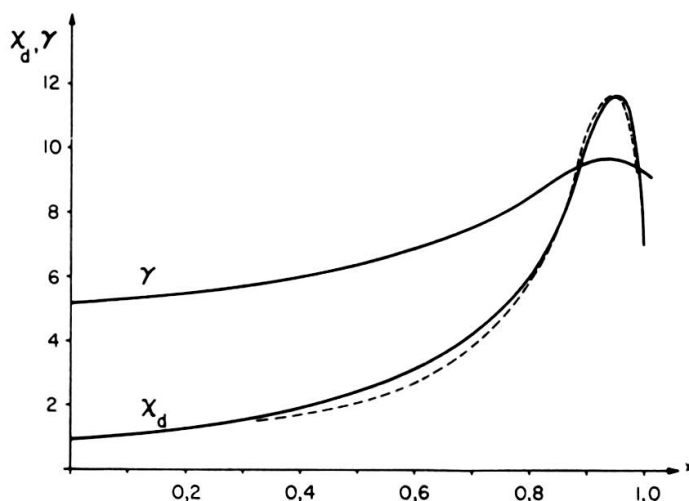


Fig. 1.

Susceptibilité $\chi_d \cdot 10^6$ (U.E.M. Mole⁻¹) et chaleur spécifique électronique γ (mJ deg⁻² mole⁻¹) dans l'alliage $\text{Rh}_{(1-x)}\text{Pd}_x$: valeurs expérimentales de Budworth et al. ¹⁾ et calculées à partir de la formule (3) (en pointillé).

de la constante de la chaleur spécifique électronique γ car, si k est la constante de Boltzmann:

$$N_d(E_F) = \frac{\gamma}{(2\pi^2/3)k^2} \quad (4)$$

Si le produit $\bar{v} N_d(E_F) \ll 1$, la formule (3) nous montre que $\chi_d \approx \chi_d^0$. Si ce produit devient comparable à un, χ_d devient la contribution la plus importante; ceci est par exemple le cas des alliages $\text{Rh}_{(1-x)}\text{Pd}_x$. Dans la figure 1, nous voyons la variation de χ_d en fonction de x . Nous indiquons aussi la variation de γ dont le maximum, pour $x = 0,95$, entraîne un maximum de χ_d selon la formule (3) (nous avons admis que \bar{v}

est pratiquement constant pour toutes les valeurs de x)¹⁾. Pour $\bar{v} N_d(E_F) = 1$, χ_d deviendrait infini d'après la formule (3), mais ceci n'est pas possible car le moment magnétique atteint son maximum lorsque les spins des électrons d sont alignés. Il est alors possible d'avoir une transition à l'état ferromagnétique, due aux électrons métalliques d ; une telle transition est probablement réalisée dans le Ni.

d) χ_i est donné approximativement par:

$$\chi_i = \frac{n_i \mu_{\text{eff}}^2}{3k(T - \theta)} \quad (5)$$

où n_i est la concentration des impuretés, μ_{eff} est le moment magnétique effectif et θ la température de Curie. Le terme χ_i suit donc une loi de Curie-Weiss. Si nous mettons différentes terres rares en solution dans le Pd, nous trouvons les contributions χ_i correspondant aux valeurs de μ_{eff} et θ données dans la table I²⁾. Remarquons que les

TABLE I

Moment magnétique et température de Curie des terres rares dans le Pd²⁾.

T.R.	n_i % at.	μ_{eff}	μ_{tr}	θ °K
Ce	4,0	1,1	2,5	+ 4
Pr	2	3,3	3,5	- 4
Nd	3,2	3,07	3,6	- 2
Gd	3	6,28	7,9	+ 3
Tb	1,0	8,4	9,7	0
Ho	0,23	10,8	10,6	0
Yb	4,0	4,54	4,5	- 2

valeurs μ_{eff} sont proches des moments magnétiques μ_{tr} des ions trivalents des terres rares, ce qui nous amène à penser que les terres rares sont dissoutes dans le Pd sans perdre leur identité ionique; ceci est raisonnable, car les propriétés magnétiques de ces ions sont dues aux couches f , qui sont concentrées et, par conséquent, ne sont que faiblement perturbées par le métal. Le plus grand écart est observé dans le Ce où l'électron f est le moins lié, et donc le plus perturbé par le réseau.

Mentionnons que Crangle³⁾ a fait des mesures précises du moment magnétique du Gd dissous dans le Pd et a trouvé que le moment de saturation p était inférieur d'une unité environ à la valeur théorique de 7 magnétons de Bohr généralement associée aux atomes de Gd. Cet abaissement du moment p provient non pas d'une perturbation de l'ion de Gd, qui à notre avis garde toujours son moment de saturation de 7 magnétons, mais d'une contribution des électrons d dont les spins sont opposés à ceux des ions de Gd, ce qui diminue le moment magnétique total. L'observation de

Crangle d'une polarisation diminuée est une confirmation des observations que nous avons pu faire par résonance paramagnétique ⁴⁾, observations qui ont montré elles aussi que les électrons métalliques sont souvent polarisés antiparallèlement aux ions magnétiques dissous dans les métaux.

Ceci nous amène à constater que depuis quelques années la susceptibilité des métaux magnétiques peut être étudiée par une nouvelle méthode: la résonance paramagnétique, soit nucléaire, soit ionique.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Bloch a montré qu'un noyau qui se trouve dans un champ électromagnétique de fréquence ω donne lieu à une absorption résonante si le noyau est simultanément soumis à un champ $H = \hbar\omega/g_n \beta_n$ où g_n est le facteur g du noyau et β_n est le magnéton nucléaire.

Lors d'une expérience de résonance nucléaire sur un noyau se trouvant dans un métal, le champ de résonance H sera déplacé d'une quantité ΔH . La constante du déplacement de Knight K , appelée ainsi en l'honneur du physicien qui a observé ce déplacement pour la première fois, est donnée par l'expression:

$$K \equiv \frac{\Delta H}{H} = K_{\text{dia}} + \frac{\Omega}{g_e \beta} \{H_{\text{orb}} \chi_{\text{orb}} + H_{ns} \chi_s + H_{nd} \chi_d + H_{ni} \chi_i\} \quad (6)$$

où Ω est le volume atomique et H_{orb} , H_{ns} , H_{nd} , H_{ni} sont les champs (par unité de spin) agissant sur le noyau n en plus du champ extérieur H . Ces champs sont souvent très grands, de l'ordre de 10^6 gauss ou plus; K est néanmoins petit (de l'ordre de quelques pour cents) car les susceptibilités sont petites et $g_e \beta/\Omega$ est de l'ordre de 10^4 gauss.

a) Si $\langle |\Psi_s(0)|^2 \rangle$ est la valeur moyenne de la probabilité de présence de l'électron de conduction s près du noyau:

$$H_{ns} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta \langle |\psi_s(0)|^2 \rangle . \quad (7)$$

Le champ H_{ns} est de l'ordre de 10^7 gauss.

b) Le champ H_{nd} est de l'ordre de -10^6 gauss. La figure 2 permet d'expliquer le signe négatif de H_{nd} : seuls les électrons s peuvent avoir une interaction directe avec le noyau, car ils ont une amplitude non nulle à l'emplacement du noyau. Les électrons d de l'atome entourant le noyau, à une distance r , ont une polarisation positive et, par les forces d'échange, ils attirent les électrons s de polarisation positive, laissant ainsi au site du noyau un excès d'électrons s de polarisation négative donnant lieu au champ H_{nd} négatif.

Par l'étude simultanée de la susceptibilité statique et des déplacements de Knight, il a été possible d'obtenir des connaissances détaillées des termes χ_s , χ_d , H_{ns} , H_{nd} ,

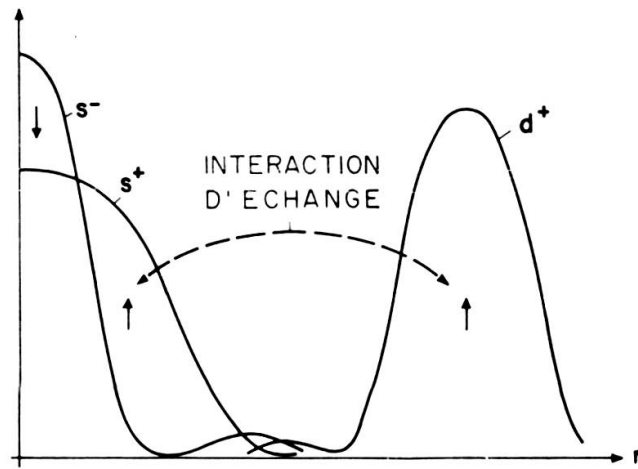


Fig. 2.

Représentation du mécanisme de polarisation nucléaire due aux électrons d : d^+ est la densité des électrons d de polarisation positive, s^\pm celle des électrons s des différentes polarisations.

H_{ni} , etc., dans des métaux de transition et des alliages entre métaux de transition et des terres rares. Ces mesures ont été en grande partie faites par le groupe de Jaccarino aux Laboratoires Bell⁵⁾.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE IONIQUE

Par analogie à l'expérience de résonance nucléaire, nous soumettrons un ion paramagnétique à des micro-ondes de fréquence ω et obtiendrons une absorption résonante pour un champ $H = \hbar\omega/g_k \beta$ où g_k est le facteur g de l'ion k . Nous aurons de nouveau un déplacement ΔH du champ de résonance H qui sera déterminé à partir des différents champs H_{orb} , H_{ks} , H_{ki} ²⁾:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Omega}{g_e \beta} \{H_{orb} \chi_{orb} + H_{ks} \chi_s + H_{kd} \chi_d + H_{ki} \chi_i\}. \quad (6')$$

La résonance paramagnétique ionique s'est montrée particulièrement utile pour la détermination du champ H_{ki} ; celui-ci provient du fait que les électrons métalliques, au site de l'ion k , sont polarisés par les ions d'impuretés auxquels nous donnons l'indice i . La transmission de polarisation entre les ions i et k peut être décrite phénoménologiquement de la façon suivante: soit H_{ki} le champ dû aux impuretés i subi par l'ion paramagnétique k ; alors:

$$H_{ki} = \frac{\Omega}{g_e \beta} \frac{1}{\alpha} H_{id} (g_i - 1) H_{kd} \chi_d \quad (8)$$

où α est un facteur qui sera discuté plus loin, H_{id} est l'interaction d'échange entre les impuretés i et les électrons d , H_{kd} est la constante de couplage entre l'ion paramagnétique k et les électrons d et $(g_i - 1)$ est un facteur de projection tenant compte du fait que le spin n'est pas parallèle au moment magnétique total.

D'après la formule (8), le déplacement du champ de résonance dû aux impuretés peut s'écrire:

$$\Delta H_{ki} = H \frac{\Omega}{g_e \beta} \chi_i H_{ki} = H \left(\frac{\Omega}{g_e \beta} \right)^2 \frac{1}{\alpha} H_{id} (g_i - 1) H_{kd} \chi_d \chi_i. \quad (9)$$

La susceptibilité χ_i est liée à la valeur moyenne du spin S_{ij} de l'impureté i au site j par:

$$H \chi_i (g_i - 1) = \frac{1}{V} \sum_j S_{ij} g_i \beta \quad (10)$$

où V est le volume de l'échantillon.

Si nous nous intéressons au déplacement ΔH_{kij} dû à l'action d'une seule impureté i au site j (de coordonnée r_{kj}), nous devons remplacer $H \chi_i (g_i - 1)$ par $S_{ij} g_i \beta / V$. La susceptibilité χ_d sera également transformée en un facteur $\chi_d(r_{kj})$, qui donne l'aimantation au site k résultant de l'application d'un champ d'unité au site j .

On obtient ainsi:

$$\Delta H_{kij} = \left(\frac{\Omega}{g_e \beta} \right)^2 \frac{1}{V} H_{id} H_{kd} S_{ij} g_i \beta \chi_d(r_{kj}). \quad (11)$$

De cette formule, on retrouve l'expression (9) en sommant sur tous les sites. On peut le faire en substituant pour $\chi_d(r_{kj})$ la moyenne $\Sigma \chi_d(r_{kj}) \equiv \chi_d / \alpha$, où la somme est prise sur les $j \neq k$. Si $\chi_d(r_{kj})$ varie peu d'un site atomique à l'autre, on obtient:

$$\sum_{j \neq k} \chi_d(r_{kj}) \simeq \frac{1}{V} \int \chi_d(r_{kj}) dV = \chi_d \quad (12)$$

soit $\alpha = 1$.

Pendant longtemps, on émit l'hypothèse d'une faible variation de $\chi_d(r_{kj})$ entre les sites atomiques. En 1954, Ruderman et Kittel⁶⁾ ont montré que la fonction $\chi_d(r_{kj})$ n'est appréciable que dans le voisinage de l'ion k et subit des oscillations spatiales de période $2 k_F$ (où $k_F = 2\pi/\lambda_F$, λ_F étant la longueur d'onde de de Broglie des électrons à la surface de Fermi). On constate (voir figure 3a) que $\chi_d(r_{kj})$, et par conséquent ΔH_{kij} , sont tantôt positifs, tantôt négatifs. Le déplacement ΔH_{ki} sera donc accompagné d'un élargissement de la raie de résonance, qui masquera en général les déplacements prévus.

Dans certains cas pourtant^{2,7)}, nous avons constaté des déplacements ΔH_{ki} qui dépassaient considérablement les élargissements. La portée de $\chi_d(r_{kj})$, dans ces cas assez exceptionnels, a été étudiée par Giovannini, Peter et Schrieffer⁸⁾, qui ont trouvé que la susceptibilité χ_d est modifiée par l'interaction d'échange \bar{v} (voir formule (3)).

La forme de $\chi_d(r_{kj})$, déterminée à partir de ces calculs (voir figure 3b), est en bon accord avec les expériences.

A l'aide d'un formalisme nouveau, Giovannini et Koide ⁹⁾ ont traité depuis le problème de la liaison entre les observations par résonance ionique et la structure métallique; ils ont ainsi confirmé les résultats précédents et, en traitant la susceptibilité non seulement en fonction de r_{kj} mais aussi du temps, ils ont pu estimer la largeur des raies spectroscopiques obtenues en l'absence d'impuretés; leurs résultats sont en accord avec l'expérience et les travaux de Moriya ¹⁰⁾.

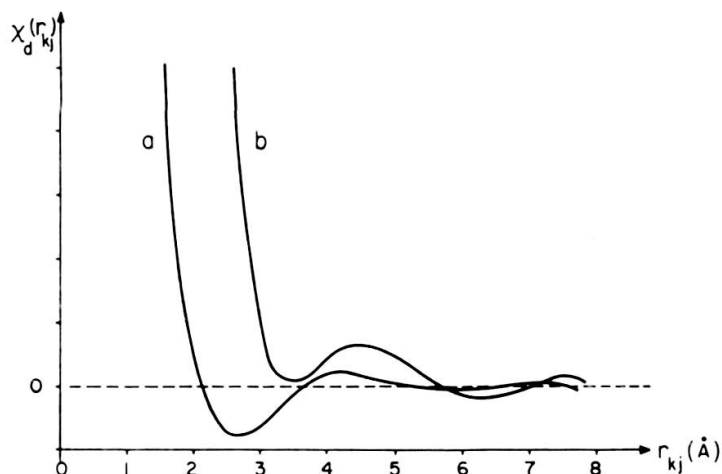


Fig. 3.

Représentation de la susceptibilité en fonction de la distance à l'ion paramagnétique: a) dans la théorie de Ruderman-Kittel ⁶⁾; b) suivant les calculs de Giovannini-Peter-Schrieffer ⁸⁾.

En ce qui concerne les champs H_{id} et H_{kd} , nous avons trouvé des valeurs variant entre $\pm 2 \cdot 10^7$ gauss, pour différentes classes d'ions. Il y a quelques années encore, on croyait que les champs d'échange H_{kd} et H_{id} étaient toujours positifs, en d'autres termes, que les impuretés paramagnétiques donnaient toujours une polarisation positive aux électrons de conduction. Cette conviction était basée sur le fait que l'interaction d'échange directe proposée par Heisenberg est toujours positive. Mais nos mesures de résonance et les résultats récents de Crangle ⁷⁾ nous font admettre que les champs d'échange peuvent aussi être négatifs; par conséquent, l'origine de ces champs est trop compliquée pour être donnée par la simple théorie d'échange de Heisenberg.

Suivant les idées de Clogston et Anderson, nous avons fait une étude avec Koide (qui était professeur invité à l'Université de Genève) et Watson (des Laboratoires Bell) ¹¹⁾; cette étude met à jour les mécanismes de polarisation responsables des champs négatifs observés. Le mécanisme principal est celui de l'absorption ou de l'émission virtuelle d'électrons des couches *f* des ions paramagnétiques dans les bandes des électrons itinérants. Dans la figure 4, nous donnons les valeurs du champ H_{id}

tel qu'il a été observé pour une série de terres rares ¹²⁾. Notre théorie est capable d'expliquer la variation du champ et en particulier l'accroissement de H_{id} au début et à la fin de la série des terres rares.

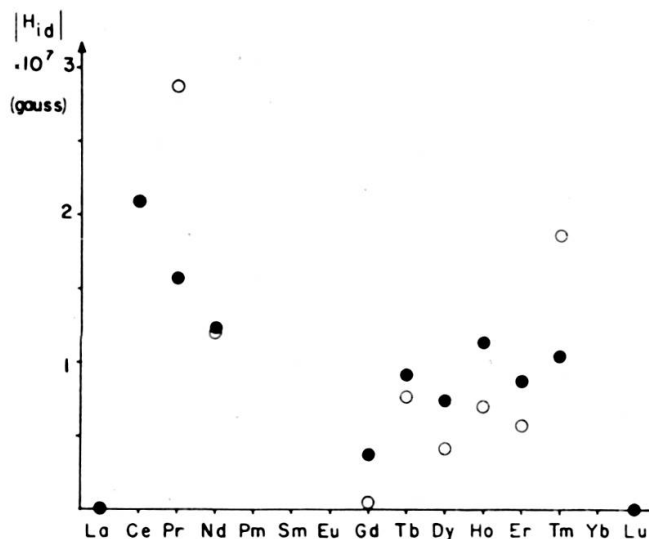


Fig. 4.

Valeurs des champs d'échange pour différentes terres rares déterminées par RMN (●) et RPE (○) ¹²⁾.

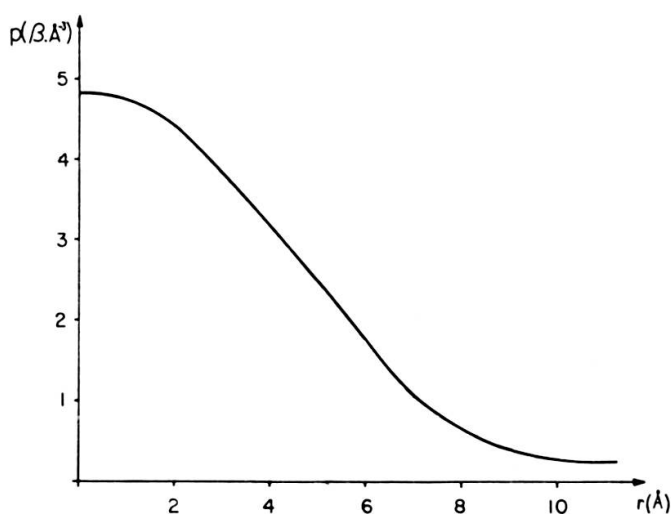


Fig. 5.

Distribution du moment magnétique p par unité de volume autour d'un noyau de Fe dissous dans le Pd: mesures de Low par diffraction aux neutrons ¹³⁾.

Cette théorie est satisfaisante pour l'interaction entre les ions des terres rares et les électrons de conduction, mais n'est probablement plus valable pour l'interaction entre les ions des métaux de transition et les électrons de conduction. Dans ce dernier cas, l'interaction peut devenir très forte et la fonction $\chi_d(r_{kj})$ prend une allure dif-

férente. Dans la figure 5, nous voyons la distribution d'aimantation autour d'un ion de Fe dissous dans le Pd, déterminée par diffraction aux neutrons ¹³). Il est évident que dans ce cas, la portée de $\chi_d(r_{kj})$ est encore beaucoup plus grande que dans le cas de la figure 3b. Ceci est lié au fait que la polarisation des électrons de conduction est de 1 magnéton de Bohr seulement dans le cas du Gd dans le Pd, alors que dans le cas du Fe dans le Pd, nous trouvons une polarisation de 10 magnétons. Il serait intéressant d'étudier la polarisation due au Gd dans le Pd par diffraction aux neutrons, et le groupe de Low à Harwell se propose de faire cette expérience qui permettra une comparaison avec les courbes de la figure 3.

Concluons en notant que les champs d'échange et la fonction $\chi_d(r_{kj})$ apparaissent non seulement en résonance paramagnétique, dans les mesures d'aimantation et de diffraction aux neutrons, mais ont également une grande influence sur les propriétés magnétiques à basse température, sur les phénomènes de transport (résistance, thermoélectricité, supraconductibilité), et même sur les propriétés élastiques. Ces différentes propriétés des métaux faiblement paramagnétiques (à l'état polycristallin et monocristallin) sont actuellement à l'étude à l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Genève, grâce au soutien que l'Etat de Genève et le Fonds national suisse de la Recherche scientifique veulent bien accorder à ces recherches.

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

RÉFÉRENCES

1. BUDWORTH, D. W., F. E. HOARE et J. PRESTON. *Proc. Roy. Soc. A* 257, 250 (1960); M. PETER, S. KOIDE et B. GIOVANNINI. *Proc. of the International Conference on Magnetism*, Nottingham (1964), p. 154.
2. SHALTIEL, D., J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS et M. PETER. *Phys. Rev.* 135, A 1346 (1964).
3. CRANGLE, J. *Phys. Rev. Letters* 13, 560 (1964).
4. PETER, M., D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK et R. C. SHERWOOD. *Phys. Rev.* 126, 1395 (1962).
5. Mentionnons, à titre d'exemple, l'étude de la RMN du Pd de J. A. SEITCHIK, A. C. GOSSARD et V. JACCARINO. *Phys. Rev.* 136, A 1119 (1964).
6. RUDERMAN, M. A. et C. KITTEL. *Phys. Rev.* 96, 99 (1954).
7. PETER, M. *J. Phys. Radium* 23, 730 (1962); référence 2).
8. GIOVANNINI, B., M. PETER et J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Letters* 12, 736 (1964).
9. GIOVANNINI, B. et S. KOIDE. A paraître: *Theory of magnetic impurities in metals*.
10. MORIYA, T. *Technical report of the Institute for Solid State Physics*, University of Tokyo, A 67 (1963).
11. WATSON, R., S. KOIDE, M. PETER et A. FREEMAN. A paraître dans *Phys. Rev.: The effective conduction electron — local moment exchange interaction in metals: rare earth interband mixing*; S. KOIDE et M. PETER. *Rev. Mod. Phys.* 36, 160 (1964).
12. Mesures par RMN: V. JACCARINO, B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. SUHL et J. H. WERNICK. *Phys. Rev. Letters* 5, 251 (1960); mesures par RPE: M. PETER. *J. Appl. Phys.* 32, 338 S (1961).
13. LOW, G. G. *Proc. of the International Conference on Magnetism*, Nottingham (1964).