

FR 8601326

C. R. N.

Centre de recherches nucléaires de Strasbourg

N^o d'Ordre
1459
CRN/CPR 83-16

THESE

présentée

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MARC MAURER

**ORDRE STRUCTURAL ET MAGNETISME
D'ALLIAGES AMORPHES METALLIQUES
DE TERRES RARES**



Institut National
de Physique Nucléaire
et de Physique
des Particules

Université
Louis Pasteur
de Strasbourg

N° d'ordre

THESE

CRN/CPR 83-16

présentée

**A L' U.E.R. DES SCIENCES DE LA MATIERE
DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MARC MAURER

**ORDRE STRUCTURAL ET MAGNETISME
D'ALLIAGES AMORPHES METALLIQUES
DE TERRES RARES**

soutenue le 18 Novembre 1983 devant la commission d'examen:

MM. J.P. ADLOFF

Président

J. DURAND

J.M. FRIEDT

F. GAUTIER

U. GONSER

P. HAGENMULLER

} Examinateurs

LISTE DES PROFESSEURS, MAITRES DE CONFÉRENCES
DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE C.N.R.S. ET I.N.S.E.R.M.

Président	Professeur	H. DURANTON
Vice-Présidents	Professeur	C. GODBILLON
	Professeur	P. POINDRON
	M. de Rech.	A. CORET
Présidents honoraires	Professeurs	G. OURISSON - P. KARLI - F. MARCOUX
Secrétaire Général	Monsieur	G. KIEHL

U.E.R. DES SCIENCES MÉDICALES

U.E.R. des Sciences Médicales	: Directeur	Jean-Marie MANTZ
U.E.R. des Sciences Biomédicales	: Directeur	Jean SCHWARTZ

Doyens honoraires : J. CALLOT - J. CLAVERTY - F. ISCH - M. DORNER.

Professeurs honoraires : A. BASSET - J. CALLOT - J. CLAVERTY - E. FORSTER - O. GRENIER - O. GRENIER - G. SCHWÉIGAND - J. SERON - J. STAMM - J. VERDINE - P. WITTEMBERGER - J. WARTER - G. DODS - A. JUNG - T. KAMMER - P. MANDEL - H. METZGER - P. MULLER - A. ROHMER - F. ROHMER

Professeurs :

MADLOFF	Chirurgie générale	J. GRENIER	Chirurgie générale	S. MAYER	Hématologie
MADROSIO	Anatomie et Organogénèse	S. GROSSMANS	Clin. Dermatol. et Syphiligraphique	J. MEHL	Médecine du travail
C. ARON	Physiologie	P. HABERY	Physiologie	G. METZLIN	Physique Biologique
L. ASCH	Rhumatologie	J. HERAN	Méd. et Chir. Expériment. et Comparée	S. METZ	Physiologie animale
A. BATESCHLAGER	Anatomie Pathologique	L. HINDLENDER	Chirurgie Ophtalmique et Générale	R. MINCK	Bactériol., Virol., Immunol., gén.
B. BEYER	Clin. de Pédiatrie et Pubertaire	J. LIMBS	Pharmacologie	G. MORAND	Chirurgie thoracique
F. BLOCH	Radiologie	M. MILLER	Médecine interne	F. OBERLING	Médecine du sommeil
R. BLOCH	Pharmacologie	F. ISCH	Radiation fonctionnelle	E. PHILIPPE (gén.)	Anatomie pathologique
B. BOCEL	Hématologie, Gynéc.-obstétrique	L. ISRAËL	Psychiatrie d'Adultes	R. RENAUD	Gynécologie et Obstétrique
G. BOLLACK	Urologie	H. JAHN	Néphrologie	P. REVILLE	Endocrinol., Métabol. et Nutrit.
A. BORNHNER	Clin. Ophthalmologique	J. JOUR	Pédiatrie et Pubertaire	F. REYS	Chir. Gén. - Hôp. S. Fermeur - Colmar
F. BUCHHEIT	Neurochirurgie	P. KALLI	Neurophysiologie	E. REDEL	Pneumologie Physiologique
F. BUCHNER	Clin. d'Orthopédie des Enfants	B. KELLER	Clin. Gynéc. et Obstétrique	J. V. RUCH	Biologie médicale
G. BURGHARD	Clin. et Prophylaxie de la Tuberculose	J. KEMPF	Orthopédie et Traumatologie	J. RUMLER	Embryol. et Histopath. supérior.
J. CHAMBRON	Biophysique	T. KERN	Parasitologie	A. SACHZ	Cardiologie
H. CHIFFART	Physique biologique	R. KIENY	Pathol. et Clin. Sémiot. Chir.	O. SCHAFF	Physiologie
M. CHAMMONT	Médecine Légale et Médecine Sociale	A. KJONIK	Anatomie Normale	J. SCHWINGOT	Clin. Chir. Orthop. et Traumatol. d'Adult.
M. COLLARD	Clin. Neurologique	M. KRUMER	Parasitol. et Pathologie tropicale	J. SCHWARTZ	Pharmacol. et Médecine Supplémen.
G. COHNHAUS	Clin. Rhino-Laryngologie	R. KLUTE	Neurologie	A. SIBILLY	Clinique chirurgicale A
F. DELLENBACH	Gynéc. et Obstétrique	G. LANO	Orthop. et Traumatologie	L. SINDLER	Clinique Psychiatrique d'Adultes
M. DORNER	Clin. Médicale B	J. LAUVILLAUREIX	Psychiatrie	G. STORCK	Pathol. Gén. et Expérimentale
R. ESTINGER	Psychiatrie Infantile	Y. LÉ GAL	Anatomie pathologique	O. VINCENDON	Clinique Médicale A
M. FARRE	Histologie	J. LEMVY	Pédiatrie, Génétique médicale	R. VOZDILIN	Thérapeutique
F. FINGER	Clin. Médicale B et Cardiologie	F. MARCZT	Anatomie médicale	A. WACKENHEIM	Radiologie
R. GANDER	Clin. Gynéc. et Obstétrique	J. MARCOUR	Médecine du travail	P. WARTER	Radiologie
F. GAUTHIER-LAFAYE	Anesthésiologie	J. MARÉSCAUX	Physiologie	J. WELLS	Pathologie, Génétique Médicale
J. GERNARD	Ophthalmologie	G. MARK	Physiologie	D. WILLARD	Chirurgie thoracique
				J. P. WITTEL	

Professeurs conventionnels : F. DEFEUDIS (Biologie) - A. PETROVIC (Physiologie).

Maîtres de Conférences Agrégés :

S. BABIN	Orthopédie et Traumatologie	M. JESEL	Radiation fonctionnelle	M. PATRIS	Psychiatrie d'Adultes
P. BARBE	Médecine interne	P. KIEH	Orthopédie et Traumatologie	S. PAULI	Pneumologie Physiologique
J. BERNARD	Radiologie	R. KIELING	Neurologie	J. RITTER	Gynécologie et Obstétrique
C. BRENCHMANN	Cardiologie	J. KEMPF	Biophysique	M. ROOS	Histologie
J. BRIGARD	Médecine interne	D. KLOTZ	Dié. Rhino-Laryngologie	P. SAUJAGE	Chirurgie Infantile
J. CINGOLABRE	Urologie	F. KUNTMANN	Maladies du sang	F. SCHIEBER	Physiologie
A. CONSTANTINESCO	Physique biologique	J. M. LANG	Neurochirurgie	G. SCHLICHTNER	Chirurgie Médicale
J. DUFREYRON	Annéebiologie	D. MAITROT	Biophysique	H. SICK	Anatomie et Organogénèse
L. EISENHARTM	Chirurgie cardio-vasculaire	J. L. MANDEL	Biophysique	J. SOLL	Pédiatrie, Génétique médicale
J. F. FLEURY	Chirurgie orthopédique	J. MARÉSCAUX	Biophysique	J. O. TEMPE	Réanimation médicale
J. GERBERT	Pédiatrie, Génétique médicale	J. MARK	Pédiatrie, Génétique médicale	J. THOUD	Radiologie
F. GERLINGER	Embryologie	J. MESSER	Chirurgie générale	J. P. WARTER	Neurologie
E. HEID	Dermato-vénéréologie	C. MEYER	Bactériologie	A. WILK	Stomatologie
D. JAECK	Chirurgie générale	H. MONTEIL	Urologie		
A. JAEGER	Réanimation médicale	G. OBLERT	Anesthésiologie		
		Y. C. OTTENI			

Maître de Conférences Associé : R. BANDLER (Physiologie).

Maîtres de Conférences Conventuels : A. MALAN (Physiologie respiratoire) - J. J. VOOT (Thermophysiologie).

Directeurs de recherche : M. JACOB (Biochimie) - A. PETROVIC (Physiologie)

Maîtres de recherche :

A. MAUBERTIN	Virologie	K. HAFEN-STENGER	Endocrinologie	J. STEVENIN	Biologie moléculaire et cellulaire
D. LAUIS	Neurochimie	G. LÉCLERC	Chimie organique	J. VELLÉ	Neurochimie
A. BÉLÉ	Neurochimie	G. REBEL	Neurochimie	N. VIERHAUS-COHN	Pharmacologie
L. FÉREZ	Neurochimie	R. REICHHANMAN	Biophysique des Rayonnements	J. J. VOOT	Neurochimie
M. GAUTHIER	Thermologie biomédicale	M. SECKHURDNER	Neurochimie	A. WACKENHEIM	Neurochimie
G. GOMBOS	Neurochimie	C. STICK	Neurochimie		

Mathématiques
 Sciences Physiques et Chimiques
 Sciences de la Matière
 Sciences de la Vie et de la Terre
 Sciences du Comportement et de l'Environnement
 Ecole d'Application des Hauts Polymères
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie
 Observatoire
 Physique du Globe
 Ecole Nationale Supérieure de Physique

Directeur Gérard SCHIFFMANN
 Directeur Henri BENoit
 Directeur Raymond WEISS
 Directeur Geneviève LEBEURIER
 Directeur Philippe ROPARTZ
 Directeur Morand LAMBLA
 Directeur Marc DAIRE
 Directeur Alphonse FLORSCH
 Directeur Roland SCHLICH
 Directeur Gübert SUTTER

Docteurs honoraires : P. LACROUX - J.M. VIVIEN - G. MILLOT.

Professeurs honoraires : J. BRENET - Mme M. BRINI - H. MARTAN - C. HARARIY - A. CHETIEN - A. DUZARQUE - J. DENY - Mme A. GAGNIEU - Mlle S. GILLET - S. GORODETZKY - R. HOCHAP - P. JOLLY - P. LACROUX - P. RECOLAZET - G. LEMEE - P. LHERITIER - A. LICHTNERDOWICZ - A. MAILLARD - G. MILLOT - L. NEEF - J. PHARO - A. ROCHE - R. ROMMER - J. P. ROTHE - L. SACKMANN - C. SAUDOUX - M. SAUCIER - R. SCHALLER - F. STUTINSKY - WILLIAT - J.M. VIVIEN - E. WOLF - B. WURTZ

Maître de conférences honoraires : R. WEIL

Professeur :		Maître de conférences honoraires :		Maître de conférences :	
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire	X. FERNI DUE	Mathématiques	A. MICHARD	Géologie
H. ARMBRUSTER	Physique	M. FINE	Acoustique médicale	M. MIGNOTTE	Historique
P. ARIZIERE	Mathématiques	J. F. FISCHER	Chimie	P. MIEBEL	Chimie
V. AVANISSIAN	Analyse supérieure	D. FOATA	Mathématiques	G. MANDRINE	Physique théorique
T. BARBERON	Mathématiques	F. FOLEL	Zoologie	R. MORIN	Mathématiques I
F. BECKER	Physique mathématique	J.J. FRIED	Mécanique des Fluides	V. NANNOULOU	Physiologie et Statistique
N. BENOIT	Biochimie	M. GAGNIEU	Mécanique générale et Chimie physique	J. JOSSON	Chimie
C. BALLARD	Botanique	A. FUCHS	Mécanique rationnelle	J. OSTERFAG	Elect. et Electrotechnique
C. BENEZRA	Dynamique Chimie	J. GALL	Géologie	G. OSTENS	Chimie
H. BENOTI	Physiologie végétale	A. GALLMANN	Physique	J. PAULUS	Chimie générale
P. BERVENISTE	Méthodes de la physique	F. GAUTIER	Physique	P. PÉABO	Mathématiques générales
D. BERNARD	Chimie adhésive	R. GELBER	Mathématiques	J. P. PICHARD	Physiologie animale
J.C. BERNIERE	Géophysique interne	G. GONZALEZ	Mathématiques	J. P. RIBIL	Physiologie animale
J. BOUWIER	Biochimie	C. GOURILLON	Mathématiques	F. RIMASLIN	Chimie (IUT)
J. BOULLANGER	Biochimie	A. GOETZENE	Géologie, physique atomique et moléculaire, physique du sol et cosmologique	P. ROPARTZ	Physique
J. BOUTOU	Mathématiques	M. GONZON	Botanique	J. ROUS	Psycho Physiologie
J. BRASSAS	Chimie macromoléculaire	M. GROSSENET	Physique	J.P. SAUVAJE	Chimie (IUT) et Chimie physique (IUT)
A. BROULLARD	Chimie org. et Chimie analytique	V. GUGLIEMO	Chimie physique	G. SCHIFFAZZI	Mathématiques
C. BURGRAFF	Météorologie	M. GUÉGUEN	Géophysique - Astronomie	A. SCHMITT	Physique
M. BURNAGE	Mécanique des Fluides	L. GUYON	Météorologie	P. SCHMITT	Psycho physiologique et physiologie du comportement
M. CAHIA	Physique générale	C. JACINCH	Astronomie	J.P. SCHWING	Chimie
P. CHARITIER	Chimie	F. JOUANLOU	Mathématiques	M.J. SCHWING	Chimie physique et chimie de synthèse
F. CHEVALIER	Physique	F. JUNOT	Mathématiques	J.C. SÈNE	Physiologie
A. COCHE	Physique nucléaire	T. JUTEAU	Météorologie	M. SIEGLER	Physique
M. DAIRE	Chimie physico-chim. et Sols des Matériaux	M. KROEMER	Chimie	M. SILVERSTEIN	Physique
M. DARMAN	Chimie org. et Physico Solide	A. KRIEMANN	Biochimie	G. SOLADIE	Chimie organique
E. DANIEL	Physique expérimentale	R. KROEMER	Chimie appl. et Génie chimique	F. SOMMER	Physiologie animale
J. BELIERS	Chimie générale	F. LACROUX	Biologie végétale	C. SUTTER	Physique électronique
J. DEHAND	Chimie générale	C. LAMBLA	Biologie	C. TANGUEN	Chimie (IUT)
J. DEMUYCK	Chimie organique	A. LAMBIET	Biologie	V. TANDY	Géologie
J. DIEUDONNE	Chimie organique	G. LEBEURIER	Chimie générale	J. TERASSE	Chimie
J. DIEUDONNE (Isr.)	Informatique fondamentale et appl. (IUT)	J.M. LERIN	Microbiologie	J. THIBODEL	Géologie
H. DURANTON	Géologie	J. LEBIGUET	Chimie	D. VIAUD	Mathématiques
J. EBERTHART	Botanique	J. LEBIGUET	Chimie appl. et Chimie des matériaux	H. WEILL	Chimie
F. EICHMANN (Isr.)	Biochimie	G. LEITE LOPES	Page nucléaire et computerise	R. WEISS	Biochimie
H. EICHMANN	Météorologie	F. LEONIE	Chimie	P. WEDEL	Chimie
J. FERRELL	Chimie	J. LUCAS	Ecologie et Ecologie	B. WILLY	Psycho Physiologie
J. FERRELL (Isr.)	Physique	F. MAGNET	Immunologie	R. WIPPLER	Chimie
V. FERNANDES	Chimie organique	D. MACNAC	Géologie	E. WÜCHER	Physicochimie des Hauts Polymères
F. FASIDLO	Physique	J. MARTINET	Physique	J. WUCHER	Physique
F. FEDELIN	Chimie	M. MAILHE	Physicochimie		
P. FELT	Physiologie animale		Physiologie animale		

Professeurs émérités : G. MILLOT (Géologie Paléontologie)

Professeur adjoint : J. SUTTLER (Géologie).

Professeurs associés :

M. ABUD	Physique	V. KENYET	Physique	M. UKAIYAMA	Chimie
M.E. CONSTANTIN	Chimie	R. KNIGHT	Mathématiques	P. VALDUCCI	Chimie
G. COSSEROUX	Chimie	P. MEYER	Météorologie	S. OGIKAWA	Physique
A. JOFFE	Mathématiques				

Professeurs adjoints associés : P. BOUVEROT (Physiologie respiratoire) P. DIEUDONNE (Physiologie respiratoire) F. FARKAS (Physiologie) Y. NAKATANI (Chimie) P. M. GIELSKI (Physiologie)

Attachés adjoints : A. FLORSCH - A. FRESNEAU (Isr.)

Attachés adjoints associés : M. JASCHEK (Astronomie).

Physiciens adjoints (Physique du Globe) : PHOANG TRONG (Géophysique Int.) H. MONTIGNY (Géophysique Int.)

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

P. ALBRECHT	Chimie	A. KOVACS	Physicochimie macromoléculaire	A. SKOULLIOS	Physicochimie macromoléculaire
J. BIELLIANNI	Chimie	J.M. MARCEL	Physicochimie macromoléculaire	V. VAKRI DERZEMOREL	Vitologie
P. BOUVEROT	Physiologie respiratoire	P. MEYER	Mathématiques	R. VARGOUZ	Physicochimie macromoléculaire
P. DEJOURS	Physiologie respiratoire	A. P. MEYER	Physique	A. VAILLAND	Chimie moléculaire
M. FRANCK-MELANON	Chimie organique	L. FORTI	Biologie cellulaire	R. ZANA	Physicochimie macromoléculaire
J. HOFFMANN	Biologie animale	P. REMPP	Physicochimie macromoléculaire	A. ZUKER	Physiologie animale
A. KUPFER	Physique nucléaire et computerise	R. SCHLICH	Géophysique marine		

Maîtres de recherche C.N.R.S. :

J. CHABRE	Physicochimie des interactions et des interfaces	J. COALIN	Physicochimie macromoléculaire		
E. SALOMIDES	Physique nucléaire et computerise	J.R. GRUN	Physique	P. FOIX	Chimie
H. BARREAU	Philosophie, Epistémologie Méth. des Sc. et Techn.	J. HERZ	Physique nucléaire et computerise	B. REIS	Biochimie
J. BELIERS	Physique nucléaire et computerise	C. J. NEBER	Chimie	P. REMY	Chimie
G. BECK	Physiologie	C. KAUFMANN	Biochimie	J. RICHET	Physique nucléaire inférieure
J. RECK	Biochimie	G. KEITH	Biochimie	J. RINGESEN	Physicochimie
M. BOHNDIEME	Géologie	P. KURTZINGER	Chimie	O. ROSE BRISCH	Physicochimie
H. BRAUN	Physique nucléaire et computerise	M. KOCH	Physiologie	J. PROHN H. D. RAU	Physicochimie macromoléculaire
F. CALOUSTEIN	Physique des Solides	F. KOCHANSKI	Chimie	R. SCHAMTZ	Physiologie végétale
M. CCADEVILLE	Physique	B. LANG	Chimie de coordination	C. SCHNEIDER	Chimie de coordination
E. CALOT	Physique	J. LANG	Physicochimie macromoléculaire	F. SCHUBERT	Chimie organique
S. CANOAU	Physique	C. LERAVY	Physiologie comparée des végétations	P. SCHULZ	Physique nucléaire et computerise
M. CHAMPAGNE	Physique	R. LUYENDECKER	Chimie	G. SCHWAB	Physique
J. CHEVALIER	Physique nucléaire et computerise	BL. LUZ	Chimie	P. SELTE	Physique nucléaire et computerise
M. CHRISTIANI	Physique nucléaire et computerise	BL. LUZ	Chimie	M. STICHEL	Géologie
A. COBET	Physique	A. MALAN	Physiologie respiratoire	J. THIFFRILLE	Physicochimie macromoléculaire
M. CROUSSON	Physicochimie nucléaire et computerise	H. MARCHEL	Physicochimie macromoléculaire et macromolécules	M. STIEBER	Physicochimie macromoléculaire
U. DISSER	Géologie	H. MARSHARD	Physiologie nucléaire et computerise	J. THIFFRILLE	Chimie
J. DOUBINGER	Géologie	I. MULLER	Physicochimie et computerise	C. THIEBRY	Physicochimie stomacale et ionique
P. DURST	Physiologie végétale	D. MUNSCHY	Physicochimie et computerise	M. WILSON	Physicochimie et computerise
S. EL AYOUB	Physique	M. NALIL B. EL DICH	Physique des Solides	F. WIRER	Géologie
R. FRAISSE	Physicochimie macromoléculaire	A. NICOLI ARIZI	Vitologie - Végétal	J. W. WITTE	Zoologie
E. FRANTA	Physicochimie macromoléculaire				
J. FRIEDT	Physicochimie macromoléculaire				
B. FRITIC	Physicochimie des interactions et des interfaces				
V. GALLOT	Physicochimie macromoléculaire				

U.E.R. D'ODONTOLOGIE

Directeur Robert FRANK

Professeurs :

M. DOCK

Dentiste opératoire
Biologie et Médecine fondamentale

F. KLEWANSKY
J. LITZLER

Parodontologie
Prothèse

Professeurs de premier grade :

S. ALLEMANN
M. BASTIAN
C. BOLENDER
A. COMTE

Dentiste opératoire
Prothèse
Orthopédie dentofaciale
Dentisterie opératoire

R. NAAD
J. L. LACOSTE
M. LANGER
M. LEIZE

Pathol. et Thérapeutique dentaires
Orthopédie dentofaciale
Prothèse
Prothèse

P. NICOLAS
J. J. ROTH
A. SCHLIENGER
J. SCHMIDMAYER

Pathol. et Thérapeutique dentaires
Parodontologie
Prothèse
Pédodontie

Professeurs de deuxième grade :

W. BACHON
P. CAHEN
J. P. CHARLIER

Orthopédie dentofaciale
Biologie et Médecine fondamentale
Orthopédie dentofaciale

B. KAESS
H. TENENBAUM

Pathol. et Thérapeutique dentaires
Parodontologie

Maître de recherche (I.R.S.E.R.M.) : A. BELCOURT (Odontologie).

U.E.R. DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Directeur Alexis GAIRARD

Docteurs honoraires : P. DUQUENOIS - M. HASSELMANN - G. DIRHEIMER - P. METAIS

Professeurs honoraires : P. CORDIER - J. P. EBEL - G. DAZET ou CHATELIER - M. HASSELMANN - P. JAEGER

Professeurs :

R. ANTON
R. CARBIENER
G. DIRHEIMER
G. FERARD
A. GAIRARD
G. GERARD
C. HASSELMANN (adj.)
L. JUNG
J. KOPPEL

Pharmacologie
Biologie
Toxicologie
Biophysique
Physiologie
Chimie analytique
Pharmacie chimique
Pharmacie clinique

H. LAMI
Y. LANDRY
C. LAPP
P. LAUGEL
G. LAUSTRIAT
A. LUDMER
J. MALGRAS
C. MATHE
P. METAIS

Méthéorologie
Pharmacologie
Chimie générale et minérale
Chimie analytique
Physique
Toxicologie
Immunologie
Pharmacie galénique
Biochimie

S. PESSON
F. PONDIRON
J. SCHREIBER
A. STAHL
A. STAMM
J. C. STOCLET
D. VIDON
C. G. WERMUTH

Pharmacologie
Vétérinaire
Chimie organique
Bactériologie pharmaceutique
Pharmacie galénique
Pharmacodynamie
Bactériologie
Chimie organique

Chargé de cours : M. KRISTENSEN (Hygiène, Nutrition et Diététique).

Professeur associé : J. TYRZYK (Biophysique).

Professeur conventionné : B. ROTH SCHECHTER (Pharmacodynamie).

Maître de recherche : I.N.S.E.R.M. : J. BIETH (Entomologie).

U.E.R. DES SCIENCES HUMAINES

U.E.R. de Géographie

U.E.R. des Sciences du Comportement et de l'Environnement

Directeur Pierre LIMOUZIN

Directeur Philippe ROPARTZ

Professeurs honoraires : E. JULLIARD - R. RAYNAL

Professeurs :

J. M. AVENARD
A. LIEURY
P. LIMOUZIN

Géographie
Psychologie expérimentale
Géographie

P. MICHEL
A. MOLIS
R. NODIN
H. REYMOND

Géographie
Psychologie sociale
Géographie
Géographie

R. SCHWAB
A. TABOURNET
M. TARDY
J. TRICART

Géographie
Psychologie
Psychopédagogie
Géographie

Directeur de recherche : C. H. R. S. RIMBERT (Géographie)

U.E.R. DES SCIENCES ÉCONOMIQUES

Directeur Patrick COHENDET

Docteurs honoraires : P. CHAMLEY - J. P. FITOUSSI - R. DOS SANTOS FERREIRA - J. L. GAFFARD

Professeur honoraire : P. CHAMLEY

Professeurs :

P. ARZNER
F. BILGER
A. CHABERT

Mathématiques
Sciences Économiques
Sciences Économiques

R. DOS SANTOS FERREIRA
G. GROSNIÉ

Sciences Économiques
Sciences Économiques

J. J. GORCHT
P. POICET

Sciences de Gestion
Sciences de Gestion

Professeur émérite : P. CHAMLEY (Sciences Économiques).

Professeur conventionné : R. UHRICH (Europe).

Chargés de conférences : R. BERRIS - A. LOUSSER

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches Nucléaires de Cronenbourg, dans le Groupe d'Etude des Propriétés Electroniques, Magnétiques et Structurales des Solides (Chimie Nucléaire).

Je remercie chaleureusement Monsieur J.M. FRIEDT, Maître de Recherche au CNRS, qui m'a efficacement dirigé et encouragé tout au long de cette thèse. J'ai bénéficié de sa très grande expérience et de ses compétences dans de nombreux domaines scientifiques.

Je dois ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. ADLOFF pour son accueil et pour avoir accepté de présider le Jury. J'exprime toute ma gratitude à MM. les Professeurs P. HAGENMULLER (Université de Bordeaux), U. CONSER (Université de Saarbrück), F. GAUTIER (Université Louis Pasteur Strasbourg) et J. Durand (Université de Nancy) qui m'ont fait l'honneur de participer à ce Jury. Je salue aussi le Professeur J. DURAND pour sa collaboration fructueuse.

Mes remerciements chaleureux vont à Messieurs J.P. SANCHEZ (CRN) ainsi qu'à tous mes collègues de ce Laboratoire et G. KRILL (LAMES) pour leur concours scientifique, à Messieurs R. POINSOT et A. BONNENFANT pour leur précieuse assistance technique ainsi qu'à Messieurs A. WALTER et A. FUCHS pour les réalisations d'atelier.

J'ai bénéficié d'un accueil amical au Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides pour y effectuer des expériences : ma reconnaissance s'adresse à Madame M.C. CADEVILLE et Monsieur F. GAUTIER, directeurs, ainsi qu'à tous les chercheurs et techniciens de ce Laboratoire.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à Madame B. FORRLER qui s'est acquittée de la lourde tâche de frapper ce texte, ainsi qu'à Mesdames G. JABOULAY et R. DREYER et à Monsieur S. LIESS pour leur contribution à la présentation de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

	Page
Chapitre I Introduction générale	3
Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales	9
Chapitre III Ordre structural dans les alliages amorphes de terres - rares	37
Chapitre IV Magnétisme d'alliages amorphes de terres-rares en l'absence d'anisotropie ionique (état orbital S)	97
Chapitre V Magnétisme d'amorphes de terres-rares en présence d'anisotropie ionique (terre-rare avec état orbital non-S)	153
Chapitre VI Conclusion générale	213
Bibliographie	219

CORRECTIONS

page 23	Fig.11.4, légende	$\eta = 0$	-
page 61	ligne 14	interstitiel	
page 76	réfèrece	1983 J. Phys. F, <u>13</u> 2389 - 405	
page 137	réfèrece	1983 J. Phys. F, <u>13</u> 2175 - 88	
	abstract	(Mictomagnets)	
page 192	eq(6)	$\eta^{lat} = B_2^2 / B_2^0 $	
page 197	ligne 11, fin	the hyperfine field	

Chapitre I

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

I - INTRODUCTION GENERALE

La possibilité d'obtenir l'état vitreux d'alliages métalliques par trempe ultra-rapide à partir du liquide, a été mise en évidence au début des années 60 dans le système Au-Si [PLEMENS, WILLENS et DEWEEZ 1960]. Depuis lors, les métaux amorphes ont suscité un attrait croissant, justifié par la combinaison d'un intérêt fondamental et de possibilités d'applications.

Ces matériaux, considérés à l'origine comme une curiosité de laboratoire, faisaient apparaître des concepts nouveaux pour des solides, dus principalement à l'absence de périodicité par translation. En effet, a priori, l'ensemble des concepts physiques liés à l'existence du réseau cristallin est à reconsidérer : de façon assez surprenante, une majorité des propriétés ne sont modifiées que quantitativement dans l'état amorphe par rapport au milieu cristallin. Le ferromagnétisme et les excitations collectives (densité d'états électroniques, supraconductivité, ondes de spin, phonons ...) ne sont pas radicalement altérés par le désordre structural. Quelques phénomènes, par exemple l'antiferromagnétisme (ou toute forme de structure modulée périodique) sont toutefois incompatibles a priori avec l'état vitreux. A l'opposé, certaines propriétés sont spécifiques aux amorphes. On peut mentionner, par exemple, la relaxation structurale par effet tunnel à basse température (systèmes à deux niveaux [ANDERSON et al 1972, PHILLIPS 1972] ou par

réorganisation atomique au voisinage de la transition vitreuse ; une autre caractéristique de ces systèmes désordonnés concerne l'existence hypothétique de symétries locales comportant des axes d'ordre 5 (icosaèdres) qui sont incompatibles avec une périodicité cristalline. Enfin, des phases et des transitions magnétiques particulières sont observées dans les milieux amorphes où agissent des interactions d'échange et de champ "cristallin" qui sont distribuées simultanément en direction et en grandeur.

Les matériaux amorphes ouvrent aussi des perspectives nouvelles pour des applications technologiques diverses. Dans ce contexte, un effort industriel appréciable a été consenti récemment afin d'améliorer les techniques d'élaboration. En raison de leurs caractéristiques magnétiques, mécaniques et chimiques (résistance à la corrosion) favorables, qui peuvent en principe être adaptées par modification continue de la composition, l'utilisation des verres métalliques est envisagée pour de multiples applications : matériaux magnétiques performants (noyaux de transformateurs de puissance, hautes fréquences, têtes de lecture, mémoires à bulles, aimants...), fibres de renforcement de composites, de résines, du béton etc ...

Cependant de nombreuses questions fondamentales demeurent ouvertes ou controversées, malgré une activité récente de recherche très soutenue. La description de la structure et de la corrélation avec les propriétés moyennes ou locales reste largement débattue. La possibilité d'une similitude d'ordre local entre les alliages amorphes et les milieux cristallins correspondants est encore très discutée.

Les thèmes abordés dans ce travail concernent la structure locale et le magnétisme d'alliages amorphes métalliques. La combinaison de la spectroscopie Mössbauer (pour les interactions hyperfines magnétiques et quadrupolaires), de l'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) et de mesures de propriétés magnétiques moyennes, fournit un ensemble cohérent d'informations sur l'ordre atomique à courte distance et sur les interactions magnétiques.

Les alliages amorphes considérés ici, comportent d'une part un élément terre-rare, d'autre part un métal simple ou noble. Les critères suivants ont orienté ce choix. i) les propriétés de tels systèmes bimétalliques sont encore mal connues, en dépit d'une interprétation théorique qui devrait a priori être plus simple que dans le cas des alliages métal de transition - métalloïdes abondamment étudiés (Fe, Pd, Ni, Co, Cr, Mn)₈₀ (Si, C, P, B, Ge, Al)₂₀. ii) par une étude comparée des structures magnétiques, soit en changeant la terre-rare (ion S Eu^{2+} ou non S Dy^{3+}), soit l'élément d'alliage formateur de verre (Au, Al, Ga, Mg, Zn, Cd ...), il est possible de modifier de façon continue l'importance relative des distributions de l'échange et du "champ cristallin". iii) enfin, l'existence de plusieurs résonances Mössbauer dans ces alliages (^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{197}Au ...) constitue un atout majeur pour une investigation détaillée des interactions hyperfines.

Les techniques expérimentales employées dans ce travail sont exposées dans le chapitre II. Certains aspects de spectroscopie Mössbauer et de l'EXAFS y sont brièvement rappelés. Les résultats sur l'ordre local d'amorphes à base de terres-rares sont présentés au chapitre III et quelques tendances sont dégagées afin de mieux cerner les paramètres

qui influencent l'arrangement atomique. Le chapitre IV est consacré aux propriétés magnétiques des alliages amorphes où le porteur de moment localisé est une terre-rare S (Eu^{2+} , Gd^{3+}). Dans ce cas les propriétés magnétiques sont déterminées par les interactions d'échange indirect ; les résultats sont discutés par comparaison à ceux connus sur les composés cristallins et ceux obtenus sur la structure locale de ces amorphes au chapitre précédent.

Le cas plus général des alliages contenant des ions non-S (Dy^{3+}) est considéré au chapitre V. La présence simultanée d'interactions d'échange et de champ "cristallin" donne lieu aux phénomènes d'anisotropie aléatoire. La distribution des termes d'ordre 2 du champ cristallin est estimée à partir de la mesure de la contribution "structurale" au gradient de champ électrique qui a été effectuée au noyau des ions S (Eu^{2+}) (Chap. III). Les résultats acquis sur les systèmes de dysprosium sont discutés, par référence aux modèles théoriques existants.

Les conclusions générales tirées de ce travail sont présentées au Chapitre VI. Enfin, quelques perspectives et développements suggérés par les résultats, sont très brièvement exposés (Chap. VI).

Chapitre II

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

PLAN DU CHAPITRE

II.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS	10
	1. Introduction	10
	2. Appareillage de trempe sur rouleau	12
	3. Caractérisation	17
II.2.	SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	17
	1. Rappels sur les caractéristiques nucléaires des résonances Mössbauer de ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy et ^{197}Au	17
	2. Principes	19
	3. Appareillages de spectroscopie Mössbauer	28
II.3.	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE PHOTONS X ou EXAFS	30
	1. Principes de l'EXAFS	30
	2. Traitement des données	35
II.4.	MESURES MAGNETIQUES MOYENNES	35
	1. Susceptibilité initiale alternative	35
	2. Aimantation statique en fonction du champ appliqué	35

II - METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les détails essentiels sur la préparation des échantillons amorphes [II.1] puis de rappeler quelques principes de la spectroscopie Mössbauer [II.2] et de l'EXAFS [II.3], qui sont les techniques expérimentales principales utilisées dans ce travail. Les méthodes de mesures magnétiques sont décrites plus brièvement [II.4].

II.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

II.1.1 - Introduction : Les méthodes d'élaboration

La trempe ultra-rapide, la déposition atomique et l'irradiation sont schématiquement les trois méthodes possibles d'élaboration d'échantillons amorphes métalliques.

Les méthodes de trempe à partir du liquide [POLK et al 1976, KAVESH 1976, BIGOT 1983] consistent à refroidir un alliage liquide de façon suffisamment brutale pour éviter la cristallisation. Pour atteindre le taux de refroidissement requis (de 10^5 à 10^8 K/s) il faut réaliser un transfert thermique très efficace entre le liquide et une masse métallique froide de forte capacité calorifique (Cu, Fe, ...). Parmi les techniques classiques, on peut citer les méthodes par piston et enclume, de dispersion par onde de choc sur une sole refroidie, des laminoirs, du rouleau unique ... De manière générale, l'avantage des techniques de trempe correspond à de bonnes conditions de pureté chimique et à la disponibilité d'une grande latitude dans la quantité préparée (0,1 g à quelques dizaines de kg). Par contre, le taux de refroidissement de la trempe est moyen : les alliages ne peuvent en

général être obtenus amorphes que sur des gammes de composition étroites, proches des eutectiques profonds du diagramme de phase.

Les techniques de déposition atomique, qui englobent l'évaporation [MARCHAL et al 1975] la pulvérisation cathodique [SELLA 1969], les dépôts chimiques ou électrochimiques [BRENNER 1963, FLECHON et al 1972] offrent des performances en principe supérieures aux méthodes de trempe. Cependant, les échantillons collectés sur un substrat froid contiennent fréquemment des inclusions gazeuses (A, O₂, H₂, hydrocarbures provenant des pompes à vide) et leur composition n'est pas aisée à contrôler.

La transformation in situ d'une substance cristalline en un matériau amorphe est réalisable au moyen de l'irradiation par des photons (vitrification laser)[YATSUYA 1983], des électrons de forte énergie [BERGMANN et al 1981, MAWELLA et al 1983], ou des ions accélérés (implantation, mélange ionique)[BOURGOIN 1980, LIU et al 1983]. Ces techniques récentes connaissent un développement intense, en partie justifié par des applications potentielles (passivation de surface par l'amorphisation...) et leur relation avec le comportement des matériaux dans un environnement nucléaire. Elles ont permis d'obtenir l'état amorphe pour certains alliages où d'autres méthodes s'étaient révélées inadaptées. Excepté le fait qu'il faut disposer de gros moyens techniques (laser de puissance, accélérateur d'ions...), l'irradiation n'a permis d'amorphiser la cible que sur une épaisseur faible. Bien que les effets parallèles de l'irradiation, tels que les défauts, les bulles, etc... ne soient pas bien maîtrisés, cette technique ouvre la possibilité de préparer des amorphes plus massifs (quelques dizaines de microns) grâce au développement récent d'accélérateurs d'ions lourds(GANIL).

D'un point de vue fondamental, il est souvent intéressant de comparer les propriétés physiques d'un même système obtenu amorphe par diverses méthodes ; généralement, les caractéristiques physiques intrinsèques ne dépendent pas sensiblement du mode de préparation ; cependant, certaines d'entre elles diffèrent dans le détail pour des raisons qui restent souvent à élucider.

II.1.2 - Appareillage de trempe sur un rouleau ("melt-spinning")

Un appareillage de trempe sur un seul rouleau en atmosphère contrôlée a été réalisé dans le cadre de ce travail. Un lingot hétérogène obtenu par fusion à l'arc est fondu par induction. Le liquide est projeté sous forme d'un filet liquide sur un cylindre. Ce montage présente les avantages suivants : 1) les échantillons sont fondus et trempés sous une atmosphère de gaz inerte (argon ultra-pur) de façon à éviter en particulier une oxydation ou l'inclusion significative d'oxygène. Ceci est primordial pour les alliages à base de terres-rares très oxydables (Eu, Dy, Yb, ...) 2) les rubans sont de composition homogène. 3) l'élaboration d'un échantillon ne nécessite pas de fortes quantités originelles de matériau cristallin car le rendement de la trempe est excellent : ceci donne la possibilité de préparer des alliages amorphes contenant des substances rares et chères (Eu, Au, ⁵⁷Fe) mais qui présentent un intérêt fondamental certain. 4) les rubans ont une épaisseur caractéristique (10-40 µm) qui les rend directement utilisables pour les mesures d'EXAFS ou d'effet Mössbauer .

Fig.II.1 - Vue de l'appareillage de trempe ultra-rapide sur rouleau en atmosphère contrôlée.

La fusion des matériaux est réalisée au moyen d'un four à induction apériodique de 12 kW (CELES) fonctionnant vers 200 kHz. L'enveloppe étanche est en acier inoxydable. L'étanchéité statique est assurée par des joints toriques. Le passage de l'axe du rouleau utilise un joint à ferrofluides (FERROFLUIDICS CORP.) autorisant un vide de 10^{-8} torr. Sur le rouleau en dural sont montées trois couronnes en cuivre, fer et laiton chromé (fig. II.1). L'avantage de ce dispositif est de permettre un bon équilibrage mécanique et de pouvoir changer aisément de substrat par une simple translation de l'ensemble bobine de chauffage : creuset. Le rouleau est entraîné par un moteur Leroy-Sommer de 0,5 CV à courant continu. Compte tenu du rapport de transmission (1 : 3), la vitesse de rotation du rouleau peut varier entre 0 et 6000 tours / min.

Après un pompage primaire de l'enveloppe, celle-ci est rincée plusieurs fois par de l'argon ultra-pur, repurifié sur un piège à titane chaud (900°C) fourni par CENTORR, ceci afin d'éliminer toute trace de gaz réactifs. Les creusets sont réalisés en quartz (Atelier de Verrerie du CRN). La buse d'éjection est usinée par abrasion avec un jet de sable.

Les alliages cristallins de départ sont fondus dans un four à arc électrique ou par induction. Chaque nouvelle trempe nécessite une optimisation des conditions : substrat, pression d'éjection, forme du creuset, température, ... En général, les rubans sont réalisés sous argon (100-300 Torr) avec une vitesse linéaire du rouleau de 30 à 50 m/s. Des dimensions caractéristiques sont de l'ordre de 10 à 40 μ m pour l'épaisseur, 0,5 à 3 mm pour la largeur et 1 cm à 100 cm pour la longueur.

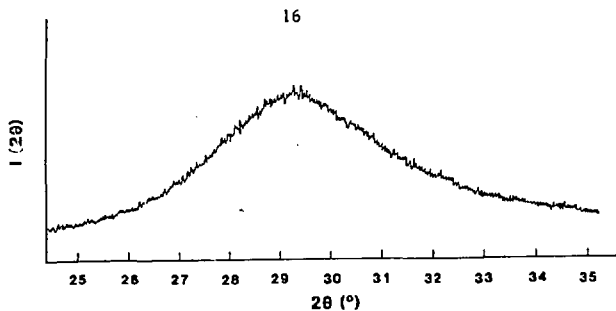


Fig.II.2 - Halo de diffusion principal d'un échantillon amorphe
 $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$ obtenu par trempe ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, temps de mesure : 400 s).

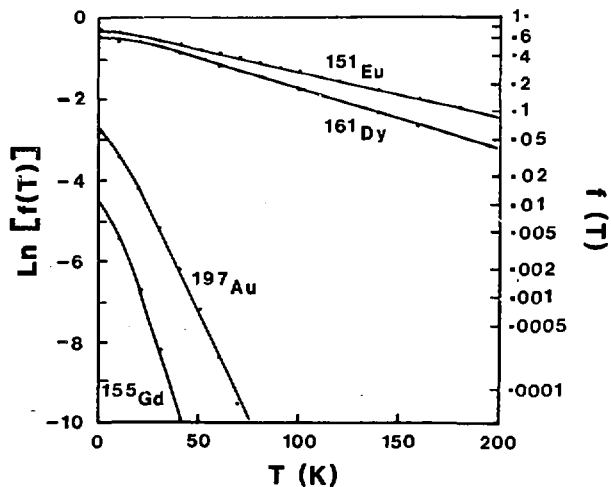


Fig.II.3 - Facteur de Lamb Mössbauer $f(T)$ en fonction de la température T pour diverses résonances. Les courbes sont calculées pour une température de Debye $\theta_D = 100 \text{ K}$.

II.1.3 - Caractérisation

Après un premier tri des rubans suivant des critères très empiriques (ductilité, épaisseur), l'amorphicité des rubans est contrôlée sur les deux faces par diffraction de rayons X, avec une anticathode de cuivre (fig. II.2). L'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée dans un intervalle de 12° d'angle grâce à un détecteur linéaire monté sur l'ensemble goniométrique.

Les mesures de susceptibilité magnétique à champ faible ont été accessoirement utilisées pour tester l'homogénéité des transitions ferromagnétiques, qui reflète dans une certaine mesure, l'homogénéité de composition.

II.2 - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

II.2.1 - Rappels sur les caractéristiques nucléaires de résonances

Mössbauer de ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy et ^{197}Au

La spectroscopie Mössbauer des noyaux de terres-rares et de l'or est moins couramment employée que celle de ^{57}Fe . Il paraît donc utile de rappeler les caractéristiques nucléaires principales dans le tableau II.1.

Isotope	^{151}Eu	^{155}Gd	^{161}Dy	^{197}Au
Abondance naturelle (%)	47,8	14,7	18,9	100
Energie E_γ (keV)	21,64	86,54	25,65	77,34
Energie de recul R (K)	19,3	300	25,4	189
Section efficace σ_0 ($\text{cm}^2 \times 10^{-20}$)	23,3	34,4	95,3	3,86
Largeur de raie naturelle 2Γ (m/s)	1,3	0,5	0,38	1,86
Multipolarité de la transition	M1	E1	E1	M1 + E2
I excité	7/2	5/2	5/2	3/2
I fond	5/2	3/2	5/2	1/2
Q_e / Q_f	1,312	0,14	0,9996	$Q_e = 0,56$ $Q_f = 0$
μ_e / μ_f	0,7465	2,049	-1,2368	2,89
Source employée	$^{151}\text{SmF}_3$	$^{154}\text{SnPd}_3$	^{160}Gd , $^{162}\text{DyF}_3$	Pt
Largeur expérimentale minimum (m/s)	2,4	0,7	~ 4 m/s à 300 K	2,15

Table II.1 - Caractéristiques nucléaires de quelques résonances Mössbauer.

II.2.2 - Principes

a) L'effet d'absorption sans recul :

L'effet Mössbauer est un phénomène spécifique à l'état solide, qui consiste en une absorption (ou une émission) résonnante d'un photon γ sans excitation de phonons. La probabilité $f(T)$ d'avoir une transition nucléaire sans recul s'écrit formellement de façon identique au facteur de Debye-Waller :

$$f(T) = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad (II.1)$$

où λ est la longueur d'onde réduite du photon γ et $\langle x^2 \rangle$ le carré moyen de l'amplitude de vibration de l'atome résonnant. Dans l'approximation où la densité d'état de phonons est celle d'un solide de Debye, l'expression (II.1) devient en fonction de la température T :

$$f(T) = \exp \left[-\frac{6R}{\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (II.2)$$

où R est l'énergie de recul (voir table II.1)

θ_D la température de Debye.

Dans les solides amorphes étudiés, la température de Debye est de l'ordre de 100 K (c.f. Chapitre III-3b-table 1). Suivant l'énergie de recul de la transition, la gamme de température où l'effet peut être mesuré varie beaucoup. Cette dépendance est illustrée dans la figure II.5, où est reporté le facteur $f(T)$ (échelle logarithmique) en fonction de T pour les diverses résonances du tableau II.1. Il apparaît que les résonances de ^{151}Eu et ^{161}Dy peuvent être mesurées en pratique jusque vers 200 K au moins alors que celles de ^{155}Gd et ^{197}Au sont limitées aux basses températures.

b) *Les interactions hyperfines :*

L'effet Mössbauer est une technique spectroscopique qui permet de mesurer les interactions hyperfines entre les électrons et le noyau d'un élément donné. On mesure l'absorption résonnante d'une transition γ entre deux niveaux nucléaires. La modulation ΔE_γ de l'énergie E_γ de la transition est réalisée par effet Doppler en animant la source (ou l'absorbant) d'une vitesse $v(t)$ fonction du temps t .

Les interactions hyperfines sur chaque niveau (fondamental ou excité) résultent d'interactions monopolaire électrique (déplacement isomérique), dipolaire magnétique (champ hyperfin) et quadrupolaire électrique (tenseur de gradient de champ électrique).

Le déplacement isomérique est décrit par le produit d'un paramètre nucléaire $\Delta \langle r^{-2} \rangle$ (différence de rayon quadratique moyen du noyau entre les états excités et fondamentaux) et d'un paramètre électronique $\Delta \rho(0)$ (différence de densité électronique au noyau entre la source et l'absorbant). Le paramètre $\Delta \rho(0)$ renseigne essentiellement sur la structure électronique : valence de l'atome, nature et nombre de liaisons etc...

Les interactions magnétiques et quadrupolaires fournissent des informations plus riches sur l'ordre local. Leur traitement est aussi relativement plus complexe dans le cas d'un amorphe : en effet, dans une structure non cubique et magnétiquement ordonnée, l'Hamiltonien des interactions sur un noyau de spin I prend la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_Q \quad (\text{II.3})$$

où \mathcal{H}_0 est le terme monopolaire constant (δ_{IS}).

\mathcal{H}_m est le terme magnétique, qui s'écrit dans son propre repère d'axes où z' coïncide avec la direction du champ hyperfin H :

$$\mathcal{H}_m = - g_N \mu_N \hat{I}_z, H \quad (\text{II.4})$$

g_N et μ_N sont le facteur g et le magnéton nucléaire

\hat{I}_z , l'opérateur de spin.

\mathcal{H}_Q est le terme quadrupolaire qui s'écrit dans le repère d'axes x, y, z choisi tel que x, y, z soient les directions des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ q_z}{4I(2I-1)} \left[3 \hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (\text{II.5})$$

$$\text{où } \hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$$

e est la charge du proton, eQ le moment quadrupolaire du noyau, q_z et η sont les deux paramètres irréductibles du tenseur gradient de champ électrique définis tels que :

$$|q_z| \geq |q_y| \geq |q_x| \quad (\text{II.6})$$

$$\text{et } \eta = \left| \frac{q_y - q_x}{q_z} \right| \quad (\text{II.6'})$$

c) *exemples de solutions de l'Hamiltonien (II.3) :*

[FRIEDT et al 1978]

Dans quelques cas simples, une solution analytique de l'équation II.3 est possible.

i) cas d'une interaction magnétique seule ($\mathcal{K}_Q \equiv 0$) :

les $(2I+1)$ valeurs propres de l'Hamiltonien sont données par

$$E_m = -g_N \mu_N m H \quad (II.7)$$

où m est la composante du spin suivant l'axe de quantification z' selon l'axe du champ H .

ii) cas d'une interaction quadrupolaire axiale : $\mathcal{K}_m \equiv 0, \eta = 0$.

la diagonalisation de \mathcal{K}_Q est encore analytique, les valeurs propres sont :

$$E_Q = \frac{e Q q_z}{4I(2I-1)} [3 m^2 - I(I+1)] \quad (II.8)$$

iii) cas d'une interaction quadrupolaire non axiale $\eta \neq 0, \mathcal{K}_m \equiv 0$.

Pour un noyau de spin $I \geq 2$, les opérateurs \hat{I}_\pm^2 introduisent des éléments non diagonaux qui nécessitent une diagonalisation numérique. Les solutions numériques peuvent être représentées par un développement polynomial en fonction de η limité à l'ordre 4 :
[SHENOY et al 1969]

$$E_Q(I,m) = e Q q_z \sum_{n=0,4} a_n(I,m) \eta^n \quad (II.9)$$

où les coefficients $a_n(I,m)$ sont obtenus par ajustement numérique. L'utilisation de cette procédure, qui est plus rapide qu'une diagonalisation complète, a été adoptée.

Pour $\eta \neq 0$, les valeurs propres de \mathcal{K}_Q ne sont plus des états m purs mais des combinaisons linéaires des fonctions d'ondes nucléaires. Le calcul des intensités spectrales doit tenir compte de ce mélange. Les intensités ont aussi été décrites par des approximations poly-

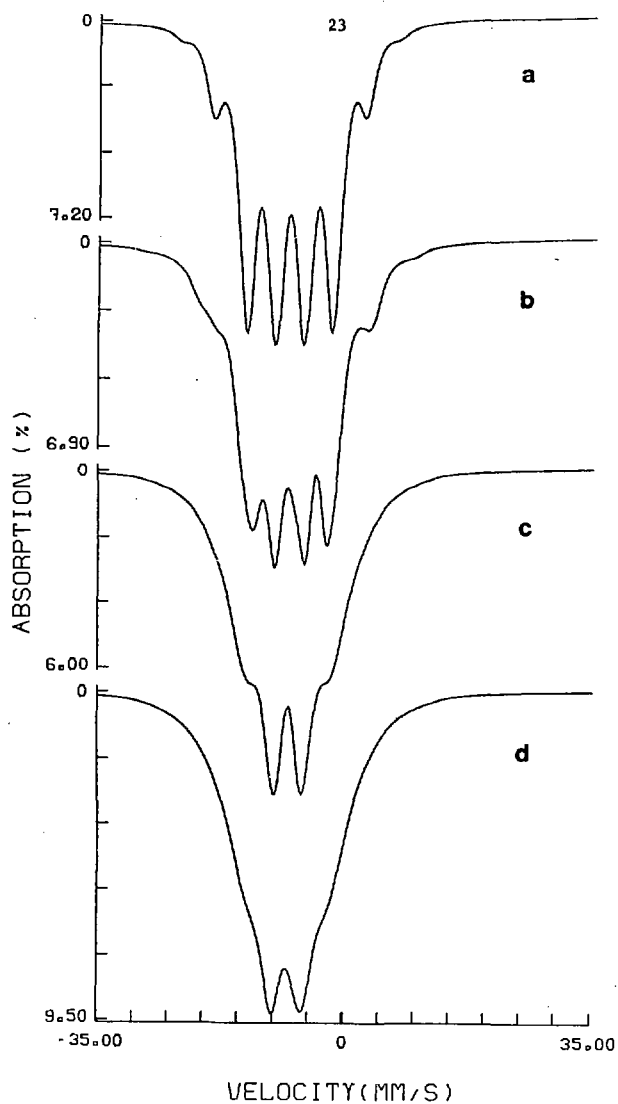


Fig.II.4 - Simulation de spectres Mössbauer de ^{151}Eu avec une distribution aléatoire des directions de \vec{H} et de q_z : a) $H = 150 \text{ kOe}$, $eq_z Q = 0$, b) $H = 150 \text{ kOe}$, $eq_z Q = 16 \text{ mm/s}$, c) distribution Lorentzienne de H : $\bar{H} = 150 \text{ kOe}$, $\Delta H = 40 \text{ kOe}$, $eq_z Q = 0$, d) $\bar{H} = 150 \text{ kOe}$, $\Delta H = 40 \text{ kOe}$, $eq_z Q = 16 \text{ mm/s}$.

nomiales qui ont été utilisées dans l'analyse des données expérimentales.

iii) Cas d'interactions combinées

C'est le cas général d'un système magnétiquement ordonné où règne un champ hyperfin et une interaction quadrupolaire avec des orientations distribuées. Il faut alors réécrire l'Hamiltonien (II.3) dans un repère unique, par exemple celui du gradient de champ électrique. Soient θ et φ les angles d'Euler de H dans le système d'axes principaux du gradient de champ électrique. On a alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_0 - g_N \mu_N H \left[\hat{I}_z \cos \theta + (\hat{I}_x \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \varphi) \sin \theta \right] \\ & + \frac{eQ q_z}{4I(2I-1)} \left[3 \hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \quad (\text{II.10}) \end{aligned}$$

Dans un milieu amorphe il est raisonnable de prédire sous certaines conditions une distribution aléatoire des angles θ et φ . Il faut alors diagonaliser numériquement (II.10) pour toutes les valeurs de θ et φ et sommer de façon appropriée les spectres ainsi calculés.

Dans le cas où l'interaction quadrupolaire est faible devant l'interaction magnétique, on peut plus simplement faire un traitement de perturbation et calculer les niveaux d'énergie suivants :

$$E = -g_N \mu_N H + \frac{eQ q_z}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \left[3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \times \cos 2\varphi \right] \quad (\text{II.11})$$

Dans ce dernier cas, on admet que les états propres sont encore des états m purs, et les intensités de transition coïncident

avec celles calculées en l'absence d'interaction quadrupolaire. Dans un amorphe ferromagnétique où $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_m$, où q_2 est distribué en signe et en module, et où l'angle θ est aléatoire, on peut souvent négliger \mathcal{H}_Q à basse température et traiter les effets quadrupolaires comme un simple élargissement [voir ch 4 et BONNENFANT et al 1982]. Afin d'illustrer ces diverses approximations, des spectres de ^{151}Eu correspondant à quelques situations où $\mathcal{H}_m \gg \mathcal{H}_Q$ sont représentés sur la fig.II.4.

d) *Calcul des intensités des transitions*

Le calcul du nombre de transitions possibles entre les états excités (de moment angulaire total I_e) et fondamentaux (resp I_f) dépend de la parité de la transition. Les règles de sélection imposent, par exemple pour une transition M1, dans le cas où les interactions hyperfines laissent les états m purs ;

$$|m_e - m_f| \leq 1 \quad (\text{II.12})$$

Les probabilités de transition entre des états purs m_e et m_f correspondent au produit du coefficient de Clebsch-Gordan au carré :

$$\left[\text{CG} = \langle I_e I_f m_e m_f | I' m' \rangle \right]^2 \quad (\text{II.13})$$

$$\text{où } I' = I_e - I_f$$

$$m' = m_e - m_f$$

et d'un terme angulaire $\Theta_{I', m}(\theta, \varphi')$ qui traduit la probabilité d'émission du photon γ dans une direction où son vecteur d'onde k fait un angle (θ, φ') avec l'axe z . Dans le cas d'un amorphe isotrope ou d'une poudre, ce terme

angulaire $\Theta_{I,m}(\theta',\varphi')$ est remplacé par une moyenne sur toutes les directions.

Ce calcul des intensités n'est plus valable quand les fonctions d'onde nucléaires ne sont pas des fonctions $|m\rangle$ pures. Il faut alors tenir compte des coefficients de mélange des fonctions d'ondes, et sommer une combinaison linéaire de facteurs de Clebsch-Gordan appropriés.

e) Effets perturbatifs

Plusieurs effets peuvent modifier les intensités de raies : dans le cas où ils seraient mal pris en compte, ceux-ci peuvent conduire à des distributions erronées des paramètres hyperfins ajustés.

i) les effets d'épaisseur : le calcul des intensités de transition exposé ci-dessus n'est valable que pour un absorbant infiniment mince, c'est-à-dire d'épaisseur réduite $t_a = n \sigma_o f$ (où n est le nombre d'atomes résonnants par unité de surface, σ_o la section efficace nucléaire, f est défini par l'équation II.1) tendant vers zéro. Une épaisseur trop grande ($t_a > 2-3$) entraîne d'une part la saturation de l'intensité de l'absorption, et d'autre part, élargit le profil de la résonance, qui dévie alors progressivement d'une forme Lorentzienne. Ces effets d'épaisseur peuvent être pris en compte en utilisant un programme d'intégrales de transmission, mais ceci allonge beaucoup le temps de calcul sur ordinateur.

ii) les effets de texture : on considère en général les amorphes ou les alliages polycristallins comme des systèmes macroscopiquement isotropes : ceci a pour conséquence le fait que l'on moyenne les termes $\Theta_{I,m}(\theta',\varphi')$ sur toutes les directions équiprobables. Cependant dans cer-

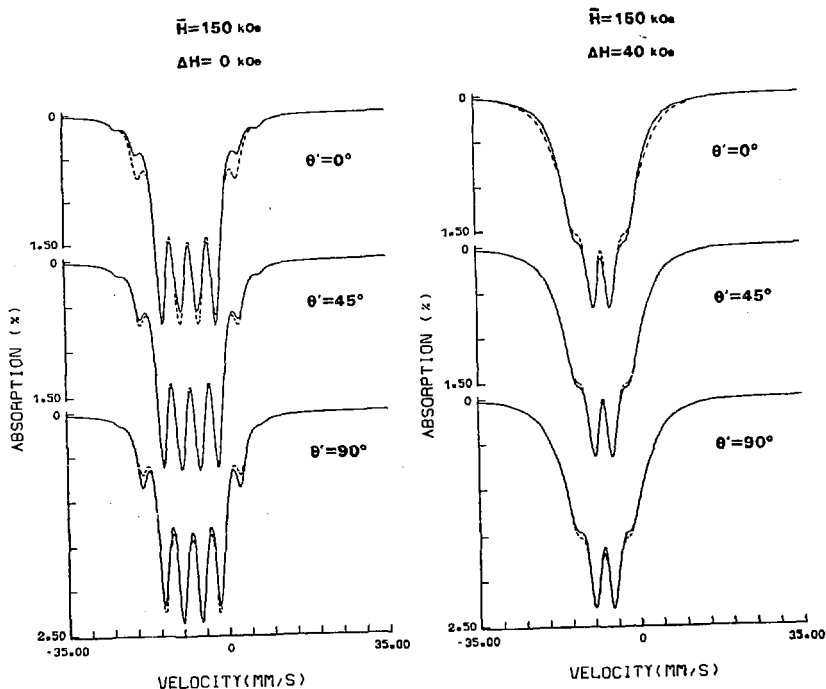


Fig.III.5 - Simulation d'un effet de texture magnétique sur les spectres Mössbauer de ^{151}Eu . θ' est l'angle entre la direction du champ hyperfin et du rayon γ . Les spectres sont calculés sans ($\Delta H = 0$) ou avec ($\Delta H = 40 \text{ kOe}$) une distribution Lorentzienne du champ hyperfin. Les lignes pointillées correspondent à une poudre sans texture.

tains cas, une texture magnétique est concevable, par exemple par anisotropie de surface : un tel phénomène a en effet été observé dans des amorphes ferromagnétiques ou magnétostrictifs qui présentent une texture magnétique importante ; dans cette situation, l'intensité des raies 2 et 5 de la résonance de ^{57}Fe est fortement modifiée par rapport au cas aléatoire [FRIEDT et al 1978].

Par contre, dans le cas de la résonance de ^{151}Eu , des simulations d'effets de texture montrent qu'une orientation préférentielle du champ hyperfin n'a pratiquement aucun effet sur la forme spectrale (fig. II.5). Dans le cas de nos alliages à base d'euprimum, il est donc justifié de négliger cet effet éventuel.

II.2.3 - Appareillages de spectroscopie Mössbauer

Les montages expérimentaux utilisés sont d'un type standard. La source est animée d'une vitesse dépendant du temps selon une fonction $v(t)$ sinusoïdale, à l'aide d'un transducteur électromagnétique asservi. Une horloge digitale commande le mouvement du transducteur et assure la synchronisation de l'analyseur multicanal fonctionnant en mode multi-échelle. La détection des photons γ est réalisée à l'aide d'un compteur approprié pour la résonance considérée suivant l'énergie et la complexité du spectre d'amplitude, qui déterminent respectivement l'efficacité et la résolution requises.

Le spectre gamma de la source de ^{197}Pt alimentant la résonance de ^{197}Au est relativement simple et comprend principalement des photons de 77 keV. Ils sont comptés à l'aide soit d'un détecteur NaI(Tl) de 5 mm d'épaisseur soit d'un détecteur Ge(Li) d'épaisseur 7 mm.

De même, la source de ^{151}Sm alimentant la résonance de ^{151}Eu n'émet presque que les photons de 21,6 keV qui sont détectés soit à l'aide d'un scintillateur NaI(Tl) de 1 mm d'épaisseur, soit à l'aide d'un détecteur Ge intrinsèque à fenêtre mince d'épaisseur 3 mm .

Le spectre d'amplitude émis par la source de ^{161}Tb après irradiation neutronique de ^{160}Gd est complexe et comprend des photons d'énergie élevée lorsque la source n'est âgée que de quelques jours (décroissance du niveau intermédiaire de ^{161}Gd et impuretés radioactives de courte période). A cause de l'efficacité faible d'un compteur proportionnel ($\text{Xe} - \text{CO}_2$) pour les énergies élevées, il s'est avéré préférable d'utiliser ce mode de comptage lorsque les sources sont fraîches et d'activité élevée (~ 50 mCi); on compte alors les pics de fuite du rayonnement de 26 keV. Lorsque l'activité des sources est plus faible, environ une semaine après l'irradiation, l'utilisation du détecteur Ge intrinsèque s'avère préférable à cause de la meilleure résolution et du meilleur taux de comptage intégré. Le comptage de la résonance de ^{155}Gd requiert une bonne efficacité (86 keV), une bonne résolution et un taux de comptage élevé ; cette combinaison de critères est satisfaite au mieux à l'aide du détecteur Ge intrinsèque ou d'un détecteur Ge(Li) de 7 mm d'épaisseur.

Le signal du détecteur est amplifié puis filtré par un analyseur monocanal, afin de sélectionner uniquement les impulsions correspondant à la transition résonnante.

Les cryostats à bain d'hélium permettent de faire des mesures avec la source et (ou) l'absorbant à toute température entre $T \approx 1,5$ K (par pompage sur le bain) et la température ambiante. Pour les mesures

entre 4,2 K et 300 K, un système de régulation permet de contrôler la température. Cette dernière est mesurée par un thermocouple, une résistance de platine et une résistance de carbone suivant la gamme.

II.3 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE PHOTONS X OU EXAFS

(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

L'EXAFS est une technique d'investigation structurale locale, qui consiste à mesurer les oscillations de Kronig [KRONIG 1931 - 1932] de l'absorption de photons X après un seuil, sur une gamme d'énergie de 40 à 1000 eV. L'EXAFS s'apparente à la diffraction électronique, la source étant ici constituée par les atomes à partir desquels sont émis les photoélectrons. La mise en oeuvre de l'EXAFS comme sonde de la matière condensée a été rendue possible depuis l'avènement de sources brillantes de photons X. Par exemple, le rayonnement intense et collimaté émis par un synchrotron permet ce type d'expériences. Très récemment sont aussi apparus des montages de laboratoire à anticathode tournante qui autorisent des mesures dans un temps raisonnable (1 - 2 jours).

II.3.1 - Principe de l'EXAFS [TEO 1981]

L'absorption $\mu(E)$ des photons présente des discontinuités (seuils) à certaines énergies (E_0), correspondant à l'énergie de liaison d'un électron d'une couche profonde K ou L. Le vecteur d'onde k du photoélectron de masse m_e , éjecté vers le continuum des états inoccupés, est donné par :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} = E - E_0 \quad (\text{II.14})$$

où $\hbar = 2\pi\hbar$ est la constante de Planck, E l'énergie du photon incident.

L'interprétation et la formulation des oscillations d'EXAFS reposent sur les approximations suivantes, qui décrivent l'interférence entre l'onde émise et l'onde rétrodiffusée par les atomes voisins :

- 1) l'énergie des photoélectrons est suffisante (typiquement : $E - E_0 > 15 \text{ eV}$) pour que l'état final puisse être considéré comme celui d'un électron libre du continuum des états inoccupés,
- 2) le vecteur d'onde k est suffisamment grand ($k \geq 3 - 4 \text{ \AA}^{-1}$) pour que l'on puisse négliger les diffusions multiples. Ces dernières interviennent dans la gamme d'énergie de 15 à 40 eV après le seuil, qui représente le domaine caractéristique du XANES : (X Ray Absorption Near Edge Structure),
- 3) les phases du photoélectron sont les mêmes à l'émission et au retour ($\phi_0(k) / 2$). On admet donc l'absence de réarrangement électronique pendant le temps de la mesure ($\sim 10^{-16} \text{ s}$),
- 4) l'amortissement dû aux processus inélastiques d'émission et de diffusion est traduit par des termes $A_0(k)$ et $\exp[-2 r_{ij} / \lambda(k)]$ respectivement. $\lambda(k)$ est un libre parcours moyen, ici pris constant : $\lambda(k) = \gamma$.
- 5) l'onde sphérique diffuse indépendamment sur les voisins de l'espèce j localisés suivant la distribution radiale de distance $g_j^i(r_{ij})$, avec une amplitude $F_j(k, \pi)$ et un déphasage $\phi_j(k, \pi)$.

Dans ces conditions, le taux de modulation $\chi(k)$ de l'EXAFS est défini par :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (\text{II.15})$$

où $\mu_0(k)$ est l'absorption de fond, d'un atome isolé.

$\chi(k)$ s'écrit :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{F_j(k, \pi)}{k} A_0(k) \int_0^\infty \exp[-2r_{ij}/\lambda(k)] \sin[2kr_{ij} + \phi_0(k) + \phi_j(k, \pi)] \times \frac{g^i(r_{ij})}{r_{ij}^2} dr_{ij} \quad (\text{II.16})$$

Dans la mesure où tous les paramètres électroniques ϕ_0 , $\phi_j(k, \pi)$, $\lambda(k)$, $F_j(k, \pi)$, $A_0(k)$ sont connus, soit par des expériences, soit par des calculs théoriques, et si on peut faire l'hypothèse de "transférabilité" de ces paramètres à la matière étudiée, on détermine directement les paramètres structuraux, c'est-à-dire $g^i(r_{ij})$.

- i) Cas d'un système cristallin ou amorphe avec un faible désordre symétrique : si $g^i(r_{ij})$ peut être approximé par une distribution gaussienne, d'aire N^{ij} (nombre total de voisins dans la couche) de valeur moyenne \bar{R}^{ij} (distance moyenne) et de variance σ_2^{ij} l'intégrale de eq.II.16 est remplacée par

$$\int_0^\infty \frac{1}{(\bar{R}^{ij})^2} \exp\left[-2\bar{R}^{ij}/\gamma\right] \exp\left[-2(k\sigma_2^{ij})^2\right] \sin\left[2k\bar{R}^{ij} + \phi_0(k) + \phi_j(k, \pi)\right]$$

(II.17)

- ii) Cas d'un faible désordre asymétrique : on peut développer $g^i(r_{ij})$ en fonction de ses moments σ_n^{ij} d'ordre n définis par

$$\left[\sigma_n^{ij} \right]^n = \left(\int_0^\infty g^i(r_{ij}) \Delta r_{ij}^n d r_{ij} \right) / \int_0^\infty g^i(r_{ij}) d r_{ij} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{où } \Delta r_{ij} = r_{ij} - \bar{R}^{ij}$$

si $\sigma_3^{ij} \neq 0$, et dans la mesure où $k(\sigma_2^{ij})^2 / \bar{R}^{ij} < 1$ et où $k\sigma_3^{ij} < 1$, on peut tenir compte de l'asymétrie en incluant deux termes [EISENBERGER et al 1979]

$$A(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} g^i(\bar{R}^{ij} + \Delta r_{ij}) \sin[2k \Delta r_{ij}] \left(1 + \Delta r_{ij} / \bar{R}^{ij} \right)^{-2} d \Delta r_{ij} \quad (\text{II.19 a})$$

$$S(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} g^i(\bar{R}^{ij} + \Delta r_{ij}) \cos[2k \Delta r_{ij}] \left(1 + \Delta r_{ij} / \bar{R}^{ij} \right)^{-2} d \Delta r_{ij} \quad (\text{II.19 b})$$

qui introduisent un facteur d'atténuation $\left[A(k)^2 + S(k)^2 \right]^{1/2}$ sur l'amplitude et un déphasage $\Sigma(k) = \text{arctg} \left[A(k) / S(k) \right]$

Ce cas de désordre non symétrique est fréquemment rencontré dans les amorphes. Il complique l'interprétation des spectres, car on ne peut plus déterminer indépendamment les paramètres décrivant $g^i(r_{ij})$, c'est-à-dire N^{ij} , \bar{R}^{ij} , σ_2^{ij} , σ_3^{ij} ...

Notons que dans le cas où le désordre est fort ($\sigma_3^{ij} \gg 1$) il n'est plus possible d'utiliser le traitement en développement limité de Eisenberger et Brown. Il faut alors directement introduire $g^i(r_{ij})$, sous forme analytique ou d'histogramme [SADOC et al 1982] [FLANK et al 1982].

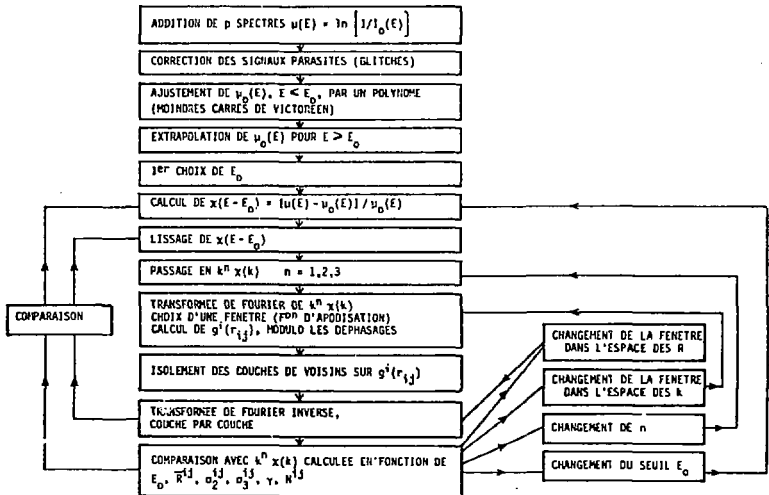


Tableau II.2 - Schéma du traitement des données d'EXAFS.

II.3.2 - Traitement des données

Le traitement des données d'EXAFS a été réalisé sur un mini-ordinateur MINC, à l'aide des programmes du groupe amorphe du LURE (Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique - Orsay). La démarche de ce traitement est résumée dans le tableau II.6.

II.4 - MESURES MAGNETIQUES MOYENNES

II.4.1 - Susceptibilité initiale alternative

La susceptibilité initiale des échantillons amorphes a été mesurée par une méthode non calibrée de pont d'inductance alternatif. Il se compose de deux résistances ($1 \text{ k } \Omega$) et de deux bobines dont l'une contient l'échantillon (quelques dizaines de milligrammes) et l'autre sert de référence [montage réalisé par G. KAUL, B. LOEGEL, adapté par A. BERRADA, D. EICHLER, J. DURAND]. Un amplificateur lock-in sert de source de courant et de détecteur synchrone. La fréquence est variable entre 15 Hz et 35 kHz. L'amplitude du champ est de quelques gauss (10^{-4} T). Une table traçante permet un enregistrement direct du signal en fonction de la température, mesurée à l'aide d'un thermocouple or-fer, dont la référence est à la température de N_2 liquide.

II.4.2 - Aimantation statique en fonction du champ appliqué

Nous avons mesuré l'aimantation statique par une méthode d'extraction de l'échantillon, dont le montage est décrit dans la thèse de Labrichi (1977). Cette technique consiste à mesurer la variation de

flux créée par le déplacement de l'échantillon aimanté. La tension aux bornes de la bobine réceptrice est intégrée dans le temps, ce qui donne un signal proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. Un champ extérieur atteignant 45 kG est produit par une bobine supraconductrice. Un système classique PID de régulation permet de contrôler la température entre 4,2 K (ou 1,5 K) et 300 K.

L'appareillage, calibré avec du nickel, atteint une précision de l'ordre de 0,5 % sur l'aimantation, ce qui est comparable à l'erreur sur la masse d'échantillon.

Chapitre II

CHAPITRE III

ORDRE STRUCTURAL DANS LES ALLIAGES AMORPHES DE TERRES-RARES

PLAN DU CHAPITRE

III.1.	INTRODUCTION AUX ETUDES EXPERIMENTALES DE LA STRUCTURE LOCALE DES AMORPHES ET SITUATION DU PROBLEME	38
1.	Rappel sur la diffraction	38
2.	Les fonctions de corrélation d'ordres supérieurs à 2	42
III.2.	QUELQUES MODELES CLASSIQUES DE STRUCTURE CONFRONTES AUX EXPERIENCES	58
1.	Généralités	58
2.	Le réseau continu aléatoire (CRN)	58
3.	Les empilements denses aléatoires de sphères (DRP)	60
4.	Le modèle microcristallin	69
5.	Les modèles stéréochimiques	69
6.	Conclusions sur les modèles	72
III.3.	TRAVAUX PUBLIES	
3a :	Electric field gradient at S - state ions in some amorphous rare - earth based alloys (Nucl. Inst. and Methods 1982, <u>199</u> , 219	73
3b :	Structural short range order in amorphous rare-earth alloys 76 from Mössbauer spectroscopy and EXAFS (J. Phys. F Metal Phys. 1983)	
III.4.	CONCLUSION	93

III.1 - INTRODUCTION AUX ETUDES EXPERIMENTALES DE LA STRUCTURE LOCALE DES AMORPHES ET SITUATION DU PROBLEME

Le contexte des études structurales sur les amorphes est extrêmement vaste ; aussi, sans prétendre présenter une revue exhaustive sur ce sujet, il paraît indispensable de rappeler ici certains résultats expérimentaux et théoriques récents, afin de mieux situer la contribution que constitue le présent travail.

III.1.1 - Rappel sur la diffraction : fonctions de corrélation de paires

Dans une matière cristallisée, les propriétés de périodicité permettent de décrire l'ensemble des positions atomiques par un nombre fini de paramètres caractérisant la maille élémentaire et le réseau. Une telle structure peut être entièrement déterminée à l'aide des mesures de diffraction.

Par contre, pour un amorphe ou un solide très désordonné, il est impossible de connaître la structure par les $3N$ coordonnées des N atomes ($N \approx 10^{23}$). On introduit par conséquent les fonctions de corrélation de "un" atome, de paires, de triplets, ... qui expriment la probabilité de présence d'un ou de plusieurs atomes à des positions données.

La fonction de corrélation à un atome, c'est-à-dire la densité moyenne ρ_0 , est habituellement mesurée par une méthode hydrostatique.

La fonction de corrélation de paires $P(r_{ij})$ est définie par :

$$P(r_{ij}) = \langle \rho(o) \rho(r_{ij}) \rangle \quad (III.1)$$

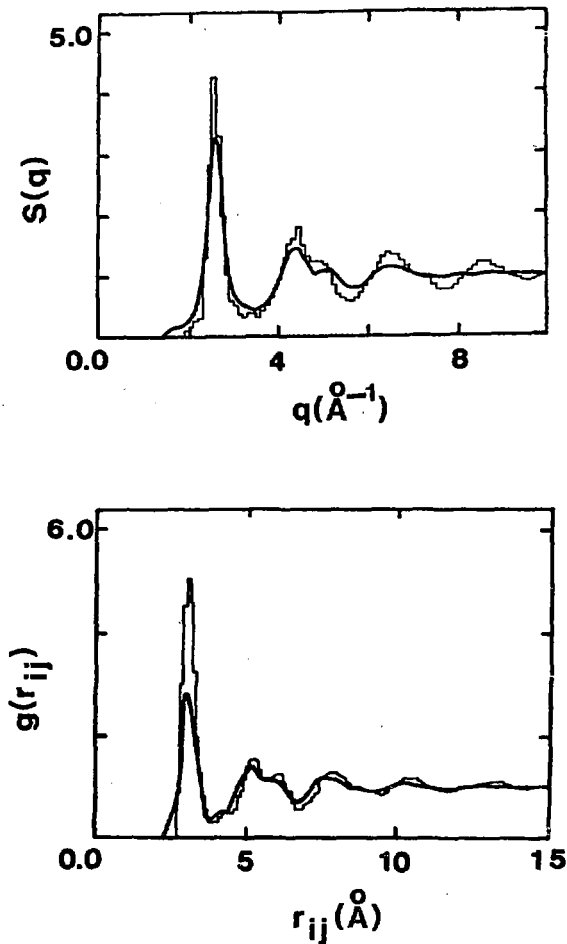


Fig.III.1 - Fonction d'interférence totale $S(q)$ et fonction de corrélation de paires réduite $g(r_{ij})$ mesurées par diffusion de neutrons dans $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ [MIZOGUCHI et al 1980] (trait continu). Les histogrammes représentent des simulations pour une structure DRP relaxée [Von HEIMENDAHL 1979].

où $\rho(r_{ij})$ est la densité de probabilité atomique, à une distance r_{ij} de l'atome central situé à $r_{ij} = 0$. $P(r_{ij})$ est une quantité accessible par des mesures de diffraction.

Dans l'approximation de Born où l'on néglige les processus multiples, l'intensité $I(q)$ d'un rayonnement diffusé élastiquement par un ensemble isotrope de N atomes identiques, de facteur de diffusion $f(q)$, s'exprime (pour un traitement plus complet, voir par exemple MANGIN [1983]) :

$$I(q) = N |f(q)|^2 S(q) \quad (\text{III.2})$$

$S(q)$ est la fonction d'interférence (fig.III.1) ; q est le vecteur d'onde. $S(q)$ représente la transformée de Fourier de $P(r_{ij})$:

$$S(q) = \frac{1}{N} \int_{\text{volume}} P(r_{ij}) e^{iq \cdot r_{ij}} dr_{ij} \quad (\text{III.3})$$

On définit souvent la fonction de corrélation de paire réduite $g(r_{ij})$ (fig.III.1) par :

$$P(r_{ij}) = \delta(r_{ij}) + [g(r_{ij}) - 1] \rho_0 + \rho_0 \quad (\text{III.4})$$

$\delta(r_{ij})$ est un pic de Dirac représentant la fonction d'auto-corrélation. La fonction de distribution radiale $FDR(r_{ij})$ s'écrit comme la densité de probabilité de trouver un atome j à la distance r_{ij} d'un atome i dans la couronne sphérique de rayon r_{ij} , d'épaisseur dr_{ij} :

$$FDR(r_{ij}) = 4\pi r_{ij}^2 \rho_0 g(r_{ij}) dr_{ij} \quad (\text{III.5})$$

Pour un amorphe homogène et isotrope où il y a, par principe, absence d'ordre structural à longue distance, $g(r_{ij})$ tend uniformément vers 1 à grande distance (fig.III.1).

Ce formalisme est valable pour un système ne comprenant qu'un seul type d'atome. Si le solide contient v espèces diffusant de manière cohérente, il y a $v(v + 1) / 2$ fonctions de corrélations de paires $g^i(r_{ij})$ qu'il faudrait déterminer par autant d'expériences de diffraction indépendantes avec des facteurs de diffusion $f(q)$ différents (3 pour un alliage binaire). Ceci est possible en réalisant plusieurs expériences de diffusion de rayons X à diverses énergies en mettant à profit la diffusion anormale. SADOE [1976], BLETRY [1979 et 1980] et DUBOIS [1981] ont utilisé des neutrons polarisés pour mesurer les FDR partielles dans des amorphes ferromagnétiques (CoP, CoB). L'obtention des FDR partielles est aussi possible en utilisant plusieurs rayonnements (neutrons + rayons X) ou en modifiant les facteurs de diffusion par substitution chimique [WILLIAMS 1981] pour les rayons X, ou isotopique pour les neutrons [MIZOGUCHI et al 1978, WAGNER et al 1981]. Cette dernière méthode est très onéreuse mais beaucoup plus sûre que la substitution chimique qui risque d'entraîner une modification de l'ordre structural.

L'EXAFS (voir Chapitre II.3), ainsi que les méthodes de diffraction, sont restreintes, par leur principe même, à des mesures de fonctions de corrélation de paires $g(r_{ij})$. L'EXAFS permet toutefois d'explorer un domaine de l'espace réciproque correspondant aux grandes valeurs de q (faibles distances) alors que, par diffraction, on est souvent limité aux plus petites valeurs de q (distances plus grandes). La confrontation entre les fonctions de distribution radiales expérimentales et les prédictions de modèles de structure est cruciale et elle permet d'affiner sensiblement la détermination de l'ordre local.

Mais un bon accord à ce niveau n'est pas suffisant car un modèle de structure contient a priori toutes les fonctions de corrélation de paires, de triplets ... Les fonctions de corrélation d'ordre supérieur à 2 prennent en compte les positions relatives des N^{ij} ($N^{ij} > 2$) atomes, c'est-à-dire les angles de liaison, et plus généralement, la symétrie de l'arrangement local.

III.1.2 - Les fonctions de corrélation d'ordre supérieur à 2

III.1.2.1 - Généralités

Comme toutes les caractéristiques de la structure d'un amorphe, la notion de symétrie est définie ici avec un sens statistique car elle n'est jamais localement parfaite. Par ailleurs, il faut remarquer que, par la plupart des moyens expérimentaux (interactions hyperfines, effets de champ "cristallin" ...) on mesure la symétrie du potentiel électrostatique qui n'est qu'une représentation indirecte de l'arrangement atomique local. Dans un alliage se pose en particulier la difficulté de définir une charge sur chaque site. La plupart des calculs traitent les atomes comme des charges ponctuelles ; il est cependant clair que les effets d'écrantage et le caractère itinérant des électrons devraient être pris en compte par un calcul complet de structure électronique. Si l'approximation des charges ponctuelles respecte la symétrie, il est par contre difficile d'effectuer une comparaison quantitative entre le calcul et les mesures de gradient de champ électrique ou des paramètres de champ "cristallin".

Le potentiel électrostatique étant une fonction décroissante de la distance r_{ij} (en r_{ij}^{-3}), on mesure la symétrie locale avec une pondération correspondant à l'éloignement par rapport à l'atome central. L'effet des premiers voisins devrait, en principe, dominer largement, surtout dans un amorphe où l'isotropie à moyenne et longue distance donne lieu à une contribution identiquement nulle (excepté sur le terme constant du potentiel). Des simulations sur ordinateur [COCHRANE et al 1974, 1975, EIBSCHÜTZ et al 1980, CZJZEK et al 1981] semblent bien corroborer ce raisonnement.

III.1.2.2 - Traitement du champ "cristallin" dans les amorphes métalliques de terres-rares

De façon fondamentalement identique au cas d'un milieu périodique, on exprime l'interaction entre la charge électronique non sphérique d'une terre-rare non-S et le potentiel électrostatique du champ "cristallin" par un Hamiltonien de champ "cristallin" (\mathcal{H}_{cc}), à l'intérieur d'un multiplet LSJ [STEVENS 1952, BLEANEY et al 1953, HUTCHINGS 1964] :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{\substack{\ell=2,4,6 \\ |m| \leq \ell}} B_{\ell}^m O_{\ell}^m \quad (\text{III.6})$$

$$\text{où } B_{\ell}^m = \alpha_{\ell} \langle r^{\ell} \rangle A_{\ell}^m ;$$

α_{ℓ} est le facteur de Stevens, $\alpha_2 = \alpha_J$, $\alpha_4 = \beta_J$, $\alpha_6 = \gamma_J$

$\langle r^{\ell} \rangle$ est le rayon moyen à la puissance ℓ de la couche 4f

A_{ℓ}^m sont les coefficients du champ "cristallin" et

O_{ℓ}^m sont les opérateurs équivalents de Stevens

En l'absence de symétrie bien définie, tous les termes ℓ, m sont en principe à inclure dans l'Hamiltonien \mathcal{H}_{cc} .

Dans une première simulation d'une structure amorphe par un empilement de sphères dures (voir III.2) Cochrane et al [1974] ont montré, par des calculs classiques puis quantiques [1975], que la distribution des niveaux de champ "cristallin" est très étroite. Ils ont aussi prouvé que les termes de basse symétrie d'ordre $\ell = 2$ étaient prédominants dans III.6. HARRIS PLISCHKE et ZUCKERMANN [1973 et 1974] (abrégé en HPZ) ont proposé un Hamiltonien de champ cristallin simplifié \mathcal{H}_{cc}^{HPZ} où n'est gardé qu'un terme axial d'ordre 2 qui serait le terme largement dominant dans III.6 :

$$\mathcal{H}_{cc}^{HPZ} = -D J_{Z_i}^2 \quad (\text{III.7})$$

J_{Z_i} est l'opérateur de spin dans le repère X_i, Y_i, Z_i où \mathcal{H}_{cc}^{HPZ} est diagonal. Ce repère est orienté aléatoirement sur chaque site par référence à une direction macroscopique.

HPZ ont en plus supposé (et corroboré de façon semi-empirique) que le facteur D est toujours de signe positif, ce qui entraîne l'existence d'un axe local de facile aimantation.

En ajoutant un terme d'échange magnétique \mathcal{H}_m à l'Hamiltonien III.7 :

$$\mathcal{H}_m = \sum_{i,j} -J(r_{ij}) J_{Z_i} \cdot J_{Z_j} \quad (\text{III.8})$$

où $J(r_{ij})$ est une intégrale d'échange, on arrive à rendre compte de façon satisfaisante des propriétés magnétiques moyennes (susceptibilité, aimantation) d'un grand nombre d'amorphes de terres rares, principalement dans le cas des terres-rares lourdes de grand moment angulaire total J [COCHRANE et al 1978, COEY 1978]. L'Hamiltonien phénoménologique HPZ

soulève plusieurs critiques : par exemple, D étant proportionnel à α_j , il faut s'attendre à ce que des éléments avec α_j positif ($RE^{3+} = Sm, Er, Tm, Yb$) ou α_j négatif ($RE^{3+} = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$) confinés dans une même structure locale présentent respectivement un axe ($D > 0$) ou un plan ($D < 0$) de facile aimantation. Expérimentalement, aucune différence de ce type n'a jamais été mise en évidence dans des séries d'alliages de terres-rares [ASOMOZA et al 1979, BERRADA et al 1979, BERRADA 1981, EICHLER et al 1982]. HPZ justifient le choix phénoménologique de $D > 0$ en supposant que, même dans un plan, il doit exister un axe plus facile. Un deuxième argument en défaveur de l'Hamiltonien HPZ est que des calculs complets de CZJZEK et al [1981] pour la même structure d'empilement aléatoire de sphères dures, montrent une probabilité quasiment nulle pour l'existence d'un axe préférentiel local [$\eta = 0$].

On peut donc proposer d'attribuer une signification empirique à l'Hamiltonien HPZ, sans qu'il ne soit possible de justifier de façon stricte et générale sa validité physique.

FERT et CAMPBELL [1978] et FERT et SPANJAARD [1979] ont proposé un Hamiltonien \mathcal{H}_{cc}^{FC} non axial, toujours limité à l'ordre 2 :

$$\mathcal{H}_{cc}^{FC} = \alpha^{FC} J_{x_i}^2 + \beta^{FC} J_{y_i}^2 + \gamma^{FC} J_{z_i}^2 \quad (\text{III.9})$$

les coefficients α^{FC} , β^{FC} , γ^{FC} sont proportionnels aux coefficients q_x , q_y , q_z du tenseur de gradient de champ électrique (voir Chapitre II). FERT et CAMPBELL ont introduit deux paramètres indépendants, C et η^{FC} , tels que :

$$\begin{aligned} \alpha^{\text{FC}} &= \frac{3 - \eta^{\text{FC}}}{6} C \\ \beta^{\text{FC}} &= \frac{\eta^{\text{FC}}}{3} C \\ \gamma^{\text{FC}} &= -\frac{3 + \eta^{\text{FC}}}{6} C \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

η^{FC} varie entre les deux limites $\eta^{\text{FC}} = -1$ et $+1$ qui correspondent à des situations uniaxiales avec un axe facile ($\eta^{\text{FC}} = 1$) ou un axe difficile ($\eta^{\text{FC}} = -1$). C et η^{FC} sont reliés aux paramètres habituels q_z et η des interactions quadrupolaires par les expressions :

$$\begin{aligned} C &= |q_z| \\ \eta^{\text{FC}} &= \pm \frac{3(\eta - 1)}{\eta + 3} \quad \text{avec le signe + ou - suivant que} \\ & \quad q_z > 0 \quad \text{ou} \quad q_z < 0. \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

FERT et SPANJAARD ont montré que la situation non axiale réduite à l'ordre 2 se ramène à l'Hamiltonien HPZ (eq.III.7 ou eq.III.9 avec $\eta^{\text{FC}} = 1$) pour les ions possédant un grand moment angulaire total J et pour toute valeur de η^{FC} excepté η^{FC} très proche de -1 (fig. III.2). En revanche, le modèle HPZ est pris en défaut pour les J petits et surtout pour les ions non-Kramers. Dans ces cas, une distribution de η^{FC} doit être explicitement prise en compte.

Un modèle à deux singulets fondamentaux séparés en énergie de Δ a été introduit par BHATTACHARJEE et COOBLIN [1982] pour des alliages dilués de Praseodyme. Une distribution gaussienne de Δ permet de bien rendre compte des propriétés magnétiques [BERRADA 1981, BORCHI et al 1982] et de la chaleur spécifique d'alliages $\text{Pr}_x\text{La}_{80-x}\text{Au}_{20}$ [GAROCHE et al (a) 1980].

III.1.2.3 - Les effets de champ "cristallin" exploités en tant que sonde de l'ordre local

Les propriétés magnétiques caractéristiques des amorphes de terres-rares (états fondamentaux, transitions de phases) seront développées plus loin (Chapitres IV et V). Nous ne considérons ici que l'information structurale pouvant être déduite de l'interprétation des effets de champ "cristallin".

Dans les cas où un Hamiltonien HPZ permet de décrire phénoménologiquement les propriétés, la seule conclusion possible concerne l'existence d'un axe local de plus facile aimantation ; ceci ne constitue pas réellement un test de la structure locale, surtout pour les terres-rares lourdes qui sont peu sensibles aux termes non-axiaux.

Les systèmes réquerant un Hamiltonien non-axial sont, en principe, plus riches en enseignements. C'est la situation qui correspond aux alliages où une terre-rare légère (Ce, Pr, Nd) est diluée dans une matrice non magnétique.

Ainsi la chaleur spécifique [GAROCHE et al (a) 1980] et les propriétés magnétiques [HASSANAIN et al 1980, HASSANAIN 1980, BERRADA 1981] à basse température des alliages ternaires $\text{Pr}_x\text{La}_{80-x}\text{Au}_{20}$ démontrent la forte probabilité de trouver l'ion Pr^{3+} dans un état fondamental singulet. Les courbes d'aimantation s'interprètent bien selon un Hamiltonien quadratique de Fert Campbell avec des couples de valeurs $C = 18 \pm 3 \text{ K}$ et $\eta^{\text{FC}} = -0.9 \pm 0.1$ [BERRADA 1981]. La situation la plus probable pour le Praséodyme correspond donc à une symétrie locale bien définie, avec un plan de facile aimantation, perpendiculaire à l'axe Z_i

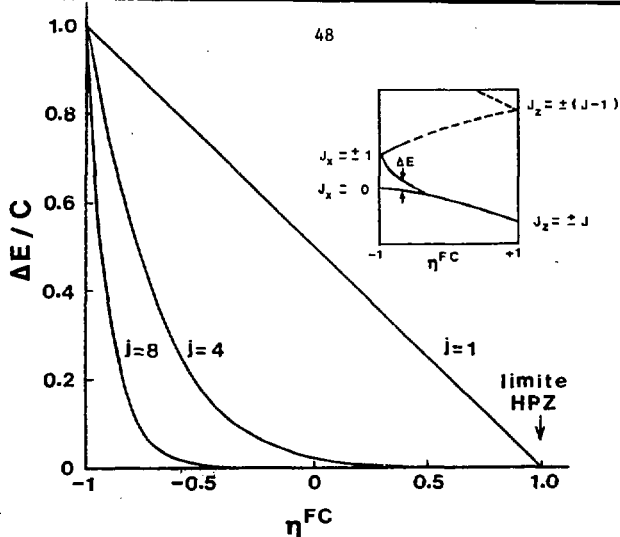


Fig.III.2 - Différence et énergie $\Delta E/C$ entre les deux niveaux les plus bas d'un ion non Kramers (J entier) dans un champ cristallin quadratique en fonction de η^{FC} . Le schéma correspondant des niveaux est représenté en encart FERT et CAMPBELL 1978 .

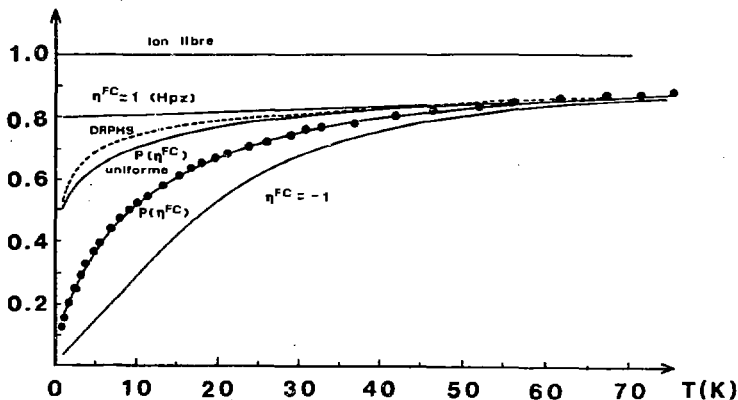


Fig.III.3 - Susceptibilité normalisée à celle de l'ion libre pour l'ion Pr^{3+} dans $\text{Cu}_{50}\text{Lu}_{47}\text{Pr}_3$. Les courbes correspondent à diverses distributions de η^{FC} , pour $C = 70$ K [BIERI 1981].

EICHLER [1982] et EICHLER et al [1982] ont mesuré la magnétorésistivité d'une série d'alliages $\text{TR}_x\text{La}_{80-x}\text{Au}_{20}$ (TR = Pr, Nd, Tb, Dy, Tm). Leur conclusion sont les mêmes : ils aboutissent à des valeurs moyennes de η^{FC} proches de -1.

Une étude analogue des propriétés magnétiques d'alliages ternaires contenant une terre-rare non-S diluée (Tb [HERNANDEZ et al 1980], Pr, Dy, Er, Tm [BIERI 1981, BIERI et al 1982] dans des matrices non magnétiques $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$, $\text{Cu}_{50}\text{Lu}_{50}$ et $\text{Cu}_{50}\text{Y}_{50}$) a permis de proposer une distribution marginale de η^{FC} . L'ensemble des résultats expérimentaux de susceptibilité et d'aimantation est bien ajusté (fig. III.3,4) avec une distribution de η^{FC} (fig. III.5) présentant un minimum à $\eta^{\text{FC}} \approx 0$, et avec une valeur constante de $C/|\alpha_j|$ pour toutes les terres-rares [BIERI et al 1982]. Ce résultat implique une structure locale bien définie dans chacune des trois matrices, et qui est radicalement différente de celle d'un empilement dense aléatoire (DRPHS) (voir III.2.3).

L'alliage $\text{Pr}_{21}\text{Ag}_{79}$, plus concentré en ions magnétiques, possède des caractéristiques assez semblables aux précédentes. η^{FC} serait voisin de -0.6 dans cette structure amorphe [PAPPA et al 1980, GAROCHE et al (b) 1980, BORCHI et al 1982].

Les propriétés des alliages à base de Cerium; $\text{Ce}_{89}\text{Al}_{11}$ [FELSCH et al 1980] $\text{Ce}_{80}\text{Au}_{20}$ [ERNST et al 1980] et $\text{Ce}_{78}\text{Cu}_{22}$ [VON LÖHNESEN et al 1981] sont d'une interprétation plus difficile dans la mesure où les interactions de champ "cristallin" et d'échange magnétique sont d'intensités comparables : cependant, les auteurs concluent que ces trois systèmes ont des paramètres de champ cristallin B_L^m bien différents. Remarquons que, dans plusieurs cas, la prise en compte de

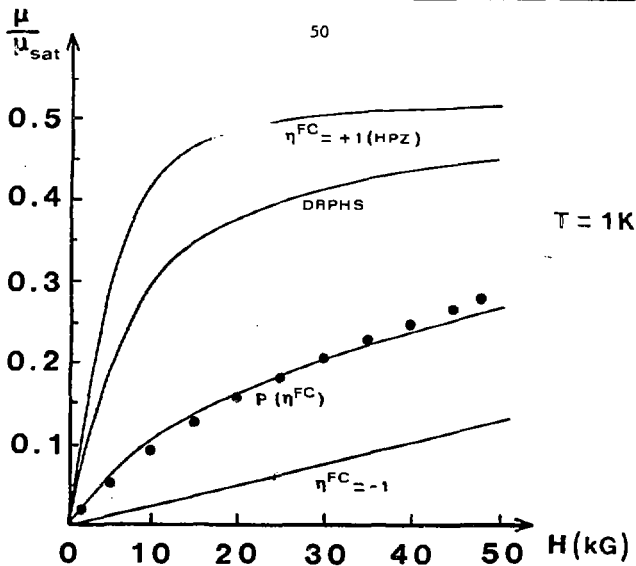


Fig.III.4 - Moment normalisé pour Pr^{3+} dans $\text{Cu}_{50}\text{Lu}_{47}\text{Pr}_3$ en fonction du champ appliqué. Les courbes correspondent aux mêmes calculs que sur la fig.III.3.

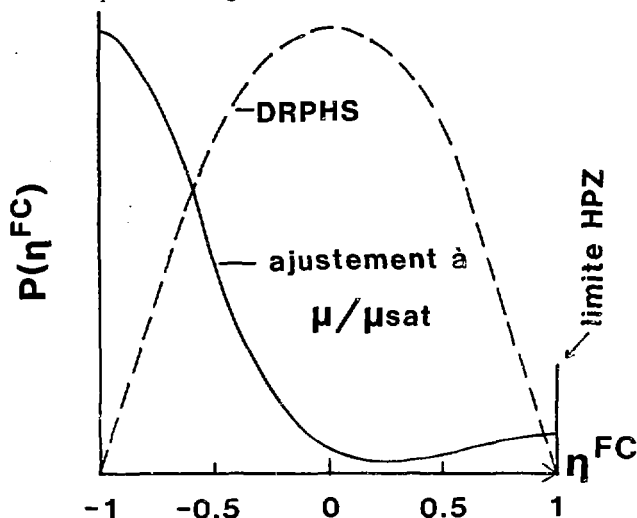


Fig.III.5 - Distribution $P(\eta^{\text{FC}})$ déduite des mesures magnétiques sur Pr^{3+} [BIERI 1981].

termes d'ordre supérieur à 2 dans l'Hamiltonien III.6 améliorerait légèrement l'accord avec l'expérience [FELSCH et al 1980, BLERI et al 1982, EICHLER 1982], sans toutefois que l'on puisse déterminer l'ordre de ces termes B_{ℓ}^m .

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons thermiques [RAINFORD et al 1982] ont permis de mettre en évidence des niveaux de champ cristallin bien définis pour Er dilué dans Cu-Y. Bien que non interprétés, ces résultats montrent encore l'existence d'une symétrie locale assez définie.

III.1.2.4 - Les interactions quadrupolaires et la symétrie locale

Les interactions quadrupolaires peuvent être mesurées sur des noyaux de spin $I \geq 3/2$ par la résonance magnétique (ou quadrupolaire) nucléaire, l'effet Mössbauer, les corrélations angulaires perturbées. Malheureusement, les conditions expérimentales et en particulier les problèmes liés à la résolution, sont critiques dans les milieux amorphes, ce qui limite énormément le choix des éléments ou une information valable sur q_z et η peut être obtenue.

Soit le potentiel électrostatique local $V(x_{\alpha})$, $\alpha = 1, 2, 3$. Les composantes $V_{\alpha\beta}$ du tenseur de gradient de champ électrique s'écrivent en fonction de la densité de charge électrique $\rho^{el}(x_1, x_2, x_3)$ dans l'élément de volume $d v$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} = V_{\alpha\beta} = \int_{\text{volume}} \rho^{el}(x_1, x_2, x_3) \times [3x_{\alpha}x_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}] r^{-5} d v \quad (\text{III.12})$$

$$r^2 = \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha}^2$$

$\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker, soit $\delta_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha \neq \beta$, $\delta_{\alpha\beta} = 1$ si $\alpha = \beta$.
 Le tenseur $V_{\alpha\beta}$ est symétrique : $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ et sa trace est nulle $\sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} = 0$.
 Le tenseur 3×3 se réduit par conséquent à 5 paramètres soit, les trois angles définissant l'orientation du repère des axes principaux, q_z et η .
 Dans le repère d'axes principaux, où $V_{\alpha\beta}$ est diagonal, et avec un choix des axes $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ tels que

$|v_{zz}| \geq |v_{yy}| \geq |v_{xx}|$, on a en particulier :

$$v_{zz} = -q_z = \int_{\text{volume}} \rho^{el}(x, y, z) \frac{dv}{r^2} (3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{III.13})$$

La partie non sphérique de $\rho^{el}(x, y, z)$, qui seule donne une contribution non nulle à $v_{\alpha\alpha}$, provient de la distribution des charges électroniques ρ^{at} de l'atome lui-même ainsi que des charges des atomes voisins ρ^v .
 Pour un ion S (Eu^{2+} , Gd^{3+} , Fe^{3+}) dont les orbitales électroniques présentent une symétrie sphérique, la contribution atomique ρ^{at} au gradient de champ électrique est rigoureusement nulle : par conséquent, le champ électrique au noyau d'un tel ion S ne dépend que de la distribution des charges associées aux atomes voisins : $\rho^v(x, y, z)$.
 Le cas plus complexe des ions non-S sera envisagé au chapitre V.

Ainsi, pour les ions S, le tenseur de gradient de champ électrique fournit une information directe sur la symétrie de $\rho^v(x, y, z)$ et par conséquent, sur celle de la structure locale, à l'ordre $\ell = 2$.
 On se limite souvent à considérer les atomes comme des charges ponctuelles effectives Z^{eff} écrantées par les électrons de conduction.
 La charge ponctuelle est remplacée par une quantité $Z^{eff} \times (1 - \gamma_{\infty})$ où γ_{∞}

est le facteur de Sternheimer. L'intégrale sur tout le volume dans III.13 se ramène ainsi à une somme discrète sur les sites atomiques.

La confrontation entre des grandeurs calculées et mesurées de q_z est assez délicate car q_z ne peut être estimé en pratique qu'à une constante de proportionalité près. Par contre elle est justifiée au niveau des formes de distributions de q_z et de η . Dans tous les cas, les interactions quadrupolaires permettent une analyse qualitative des symétries ainsi qu'un élément de comparaison très fin entre un amorphe et son homologue cristallin.

Une étude de RMN sur les noyaux (^{71}Ga , ^{11}B) du métalloïde formateur de verre a été effectuée dans ce sens dans des alliages amorphes binaires $\text{La}_{75}\text{Ga}_{25}$, $\text{Mo}_{70}\text{B}_{30}$ et ternaires $\text{Mo}_{48}\text{Ru}_{32}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$ [PANISSOD et al 1980]. Une similitude marquée est observée entre les effets quadrupolaires des amorphes et des cristallins correspondants (fig. III. 6) en dépit de leurs structures très différentes : La_3Ga est cubique, Mo_2B est tetragonal avec une symétrie uniaxiale, et Ni_3B est orthorhombique, avec une basse symétrie. La dépendance en concentration dans la série des amorphes $\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x$ montre que les spectres de RMN peuvent être analysés sur tout le domaine étudié (fig. III.7) ($0,185 \leq x \leq 0,40$) en admettant une superposition de deux spectres dont l'un se rapproche de celui du cristallin Ni_3B et l'autre de Ni_4B_3 . Par contre, la symétrie caractéristique de Ni_2B n'apparaît jamais [PANISSOD et al 1983]. Le paramètre d'asymétrie η au site du bore est de l'ordre de $\eta \approx 0,5 \pm 0$, et q_z a une distribution (en module) de l'ordre de 30%.

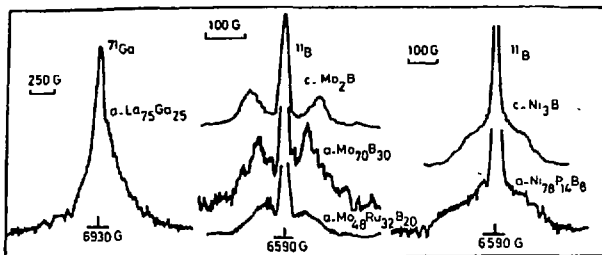


Fig.III.6 - Spectres quadrupolaires mesurés par RMN sur le noyau de l'élément métalloïde dans des amorphes et des cristallins correspondants [PANISSOD et al 1980].

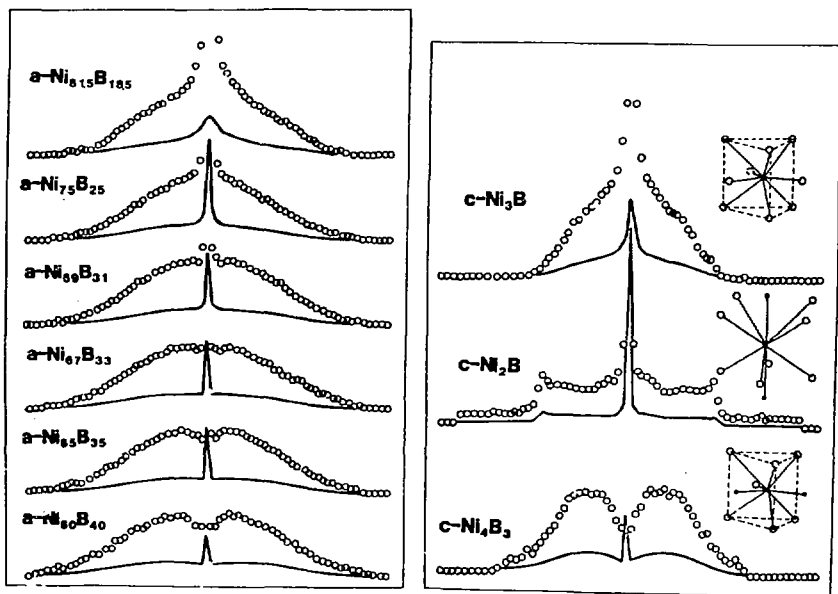


Fig.III.7 - Spectres quadrupolaires de RMN de ^{11}B dans les amorphes $\text{a-Ni}_{1-x}\text{B}_x$ et les cristallins $\text{c-Ni}_{1-x}\text{B}_x$ [PANISSOD et al 1983].

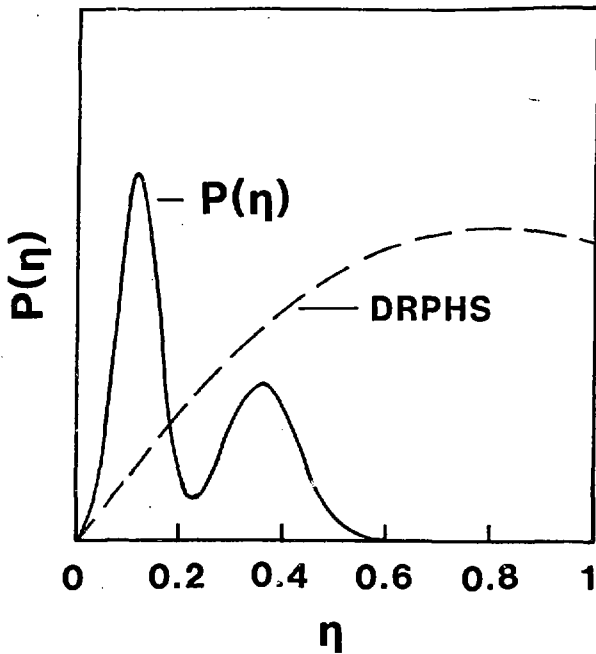


Fig.III.8 - Distribution de η sur ^{75}As dans le semi-conducteur amorphe As_2Se_3 mesurée par résonance quadrupolaire nucléaire [SZEFTEL et al 1979].

Bien que les systèmes non métalliques ne soient pas considérés dans ce travail, on peut aussi mentionner une étude par la résonance quadrupolaire [SZEFTTEL et al 1979] de ^{75}As dans des semi-conducteurs amorphes As_2Se_3 , As_2S_3 , As_2Te_3 . Une distribution de η avec un ou deux pics étroits (fig. III.8) est déterminée, ce qui correspond respectivement à un ou deux sites de symétrie définie. Cette symétrie locale avec η proche de zéro, diffère radicalement de celle du cristal correspondant.

Dans cette présentation ne sont pas considérées les distributions de champ hyperfin à partir desquelles une information structurale supplémentaire peut être obtenue, surtout par comparaison avec les alliages cristallins [voir les revues de VINCZE et al 1980, CONSER 1981, FUJITA 1981, DURAND 1981, PANISSOD et al 1982].

III.1.2.5 - Mesures directes des fonctions de corrélation de triplets

La microscopie électronique d'émission de champ a été appliquée par JACOBÆUS et al [1980] dans $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ dans le but de sonder la topologie locale en mesurant directement les fonctions de corrélation de triplets constitués d'atomes de fer. Les résultats ont permis de déduire la distribution $f(\theta)$ d'angle de liaison θ , entre un atome central et deux de ses voisins. La première couche de voisins est définie ici par les atomes compris entre 0,8 et 1,2 fois la distance moyenne R^{FeFe} entre atomes de fer. $f(\theta)$ est définie par :

$$f(\theta) = \int_{0.8 R^{\text{FeFe}}}^{1.2 R^{\text{FeFe}}} d r_{ij} \int_{0.8 R^{\text{FeFe}}}^{1.2 R^{\text{FeFe}}} 16\pi^2 d r'_{ij} r_{ij}^2 r_{ij}'^2 g(r_{ij}) t(r_{ij}, r'_{ij}, \theta) \quad (\text{III.14})$$

où $t(r_{ij}, r'_{ij}, \theta)$ est la fonction de corrélation de triplets.

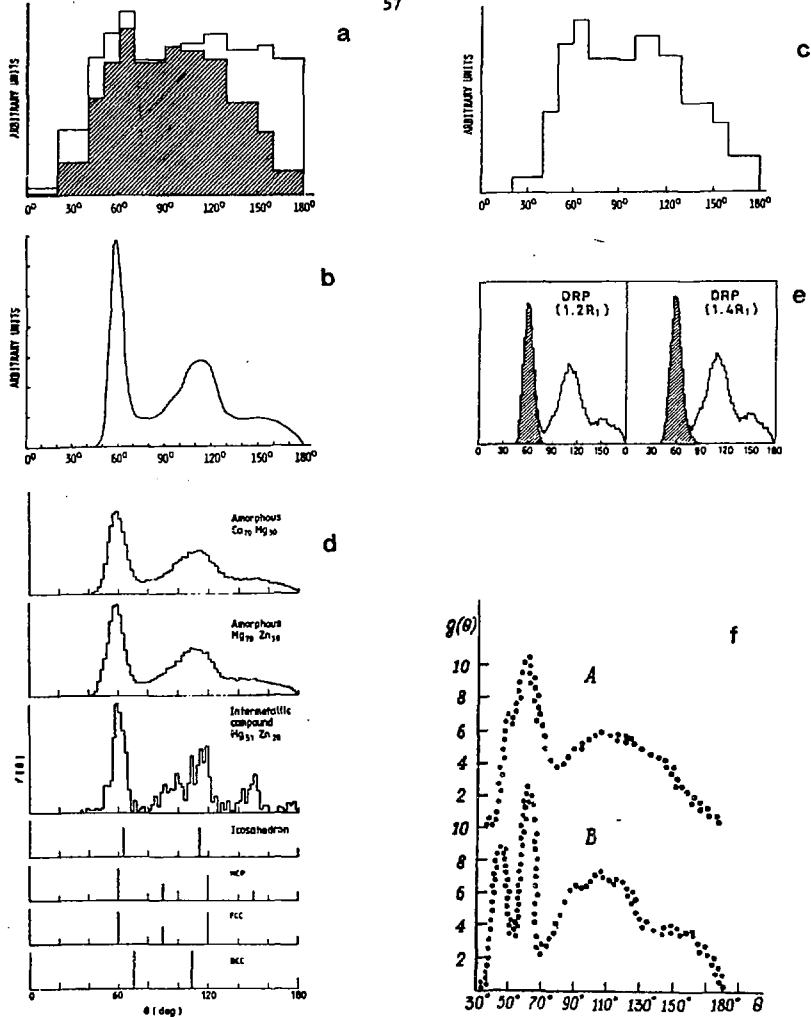


Fig.III.9 - Distribution d'angles de liaison : a) mesure expérimentale de $f(\theta)$ dans $a\text{-Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (zone hachurée) b) calcul pour un DRPHS c) convolution de b) avec une gaussienne de largeur 35° [JACOBÆUS et al 1980], d) calcul de $f(\theta)$ pour des amorphes et des cristallins comparables [HAFNER 1982] e) calcul pour deux modèles de structure [NINOMIYA et al 1982] f) calcul pour l'aluminium amorphe (A) et liquide (B) [POLUCHIN et al 1980].

L'histogramme de $f(\theta)$ déduit des mesures (fig. III.9), se présente comme une superposition de 3 pics centrés respectivement vers 60° , 115° et 150° . Cette technique fournit une information tout à fait originale sur la structure, qui mériterait d'être considérée plus systématiquement, en particulier en combinaison avec les études des fonctions de distribution radiales et des symétries locales. A titre de comparaison à ces résultats expérimentaux, quelques exemples de calcul de distribution d'angles de liaison $f(\theta)$ sont représentés sur la figure III.9.

III.2 - QUELQUES MODELES CLASSIQUES DE STRUCTURE A L'EPREUVE DES EXPERIENCES

III.2.1 - Introduction

Il existe un grand nombre de modèles de structure des amorphes métalliques, qui ont fait l'objet de plusieurs revues [CARGILL 1980 et 1981, GASKELL 1979 et 1982]. Le but du présent chapitre est de présenter brièvement les structures les plus classiques et de confronter leurs prédictions aux expériences.

III.2.2 - Le réseau continu aléatoire (CRN : Continuous Random Network)

Ce modèle comporte principalement un intérêt historique car il constitue la première tentative pour décrire l'ordre local dans les verres d'oxydes à liaison dirigée [ZACHARIASEN 1932]. Il a été adapté plus récemment aux semi-conducteurs amorphes (Si, Ge, C). Ceci est justifié car dans ces derniers, les liaisons covalentes sp^3 induisent une stabilité très élevée pour une coordination tétraédrique. Ce motif

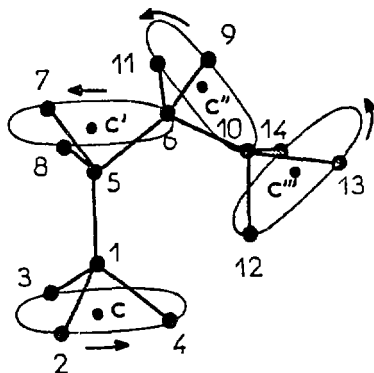


Fig. III.10 - Principe de la construction du modèle du Réseau Continu Aléatoire (CRN).

de structure est conservé pour les premiers voisins et une rotation arbitraire est admise autour de la liaison avec le tétraèdre des deuxièmes voisins (fig. III.10). Le CRN donne lieu à des circuits de liaisons qui comportent entre 5 et 7 liaisons, alors qu'elles sont au nombre de 6 dans la phase cristalline. Cependant, tous les circuits ne sont pas fermés, laissant des liaisons pendantes (dangling bonds). Ces dernières expliquent en particulier la possibilité d'hydrogénation du silicium amorphe. L'accord du modèle CRN avec les mesures de densité, de diffraction, avec les expériences sur les propriétés électroniques, vibrationnelles, optiques, ... est très satisfaisant. Ce modèle est, par contre, très mal adapté pour les systèmes métalliques qui sont plus compacts et où les liaisons sont moins dirigées.

III.2.3 - L'empilement dense aléatoire de sphères dures : (DRPHS : dense random packing of hard spheres)

III.2.3.1 - *Généralités*

La description d'un liquide métallique comme un empilement aléatoire de sphères dures a été introduite par BERNAL [1960, 1964]. Ce modèle fut ensuite généralisé pour les solides amorphes métalliques, car il présente une compacité raisonnable et un accord global avec les fonctions de distribution radiale. Une analyse détaillée démontre cependant que le pic dédoublé des deuxièmes voisins a des intensités inversées, par comparaison aux expériences (fig. III.11). Dans sa version originale, le DRPHS est restreint à une taille unique de sphères et il néglige l'ordre chimique éventuel. Il est donc surtout valable pour les métaux purs amorphes Fe, Co, Ni ... (dont l'existence même reste cependant discutée). Le modèle original "à la main" a subi de

nombreuses évolutions favorisées par la généralisation des techniques de simulation sur ordinateur. MASSON [1968], BENNET [1972], SADOE et al [1973, 1976] ont construit des structures DRPHS à l'aide de divers algorithmes. SADOE et al [1973] ont en particulier montré qu'un empilement polytétraédrique compact favorisait des arrangements locaux de forme icosaédrique, possédant des axes d'ordre 5, lesquels sont par principe, incompatibles avec la périodicité cristalline. BOUDREAU et al [1976], SADOE et al [1976] et BLETRY [1978] ont introduit des règles tendant à (dé)favoriser certains types de paires afin de tenir compte des effets d'ordre chimique comme par exemple, la répulsion de paires d'atomes identiques P-P premiers voisins dans CoP.

POLK [1971] a supposé que, dans les alliages du type métal de transition-métalloïde, le petit atome métalloïde se logeait en interstitiel dans les cavités tétraédriques d'un empilement DRPHS d'atomes de métaux de transition. Ce facteur pourrait justifier le domaine d'existence étroit de ces amorphes, correspondant à des compositions voisines de 15-20 % en métalloïdes.

A cette explication topologique de la stabilité des amorphes, NAGEL et TAUC [1975] opposent une interprétation basée sur la structure électronique qui présenterait un minimum au niveau de Fermi E_F (pseudo-gap). Ce phénomène, qui intervient pour une composition de 23 % en métalloïdes, est dû à l'égalité $2k_F = k_p$ entre le vecteur d'onde de Fermi $2k_F$ et k_p qui représente la position du premier halo de diffraction.

Tous ces modèles de DRPHS souffrent au moins de deux sortes de défauts : d'une part la structure est figée dans une configuration obtenue lors de la construction initiale ; d'autre part, les atomes sont

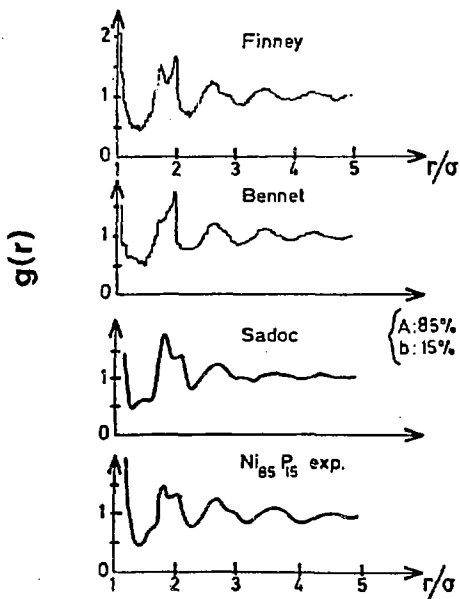


Fig. III.11 - Fonction de distribution radiale réduite $g(r)$ de $\text{Ni}_{85}\text{P}_{15}$ calculée suivant divers modèles de structure DRPHS par FINNEY (1970), Bennet (1973) et SADO (1976) comparées à l'expérience. σ est l'unité de distance correspondant au diamètre de la sphère dure.

considérés comme des sphères infiniment dures. Il est possible de remédier partiellement à ces hypothèses probablement trop strictes en permettant la relaxation de la structure vers un minimum local du potentiel (état métastable) et en introduisant un potentiel interatomique élastique (potentiel de Lennard-Jones, de Morse ...). Ce processus, qui conserve la notion initiale d'empilement aléatoire dense (DRP), permet en particulier de mieux rendre compte de la densité et donne un meilleur accord sur la position et l'intensité des pics de la fonction de distribution radiale.

On peut conclure que, moyennant ces aménagements, les modèles DRP donnent une excellente représentation de la structure locale des amorphes métalliques, tant que la confrontation est limitée aux fonctions de corrélation de paires (fig. III.11). Il est donc nécessaire d'effectuer un test sur les fonctions de corrélation d'ordre supérieur et sur les symétries pour justifier cet accord.

III.2.3.2 - *Approche globale des symétries d'ordre 2 dans une structure DRPHS*

Par opposition à une approche topologique des symétries, qui est développée plus loin (III.2.3.3), il y a eu plusieurs tentatives de calculer directement une distribution des paramètres q_z et η du tenseur de gradient de champ électrique [COCHRANE et al 1975, HEUBES et al 1979, EIBSCHUTZ et al 1980, HENRY et al 1980]. Le calcul le plus complet de la distribution totale $P(q_z, \eta)$ a été effectué par CZJZEK et al [1981] dans un modèle de charges ponctuelles ordonnées suivant une structure DRPHS. CZJZEK a abouti à une expression analytique de $P(q_z, \eta)$

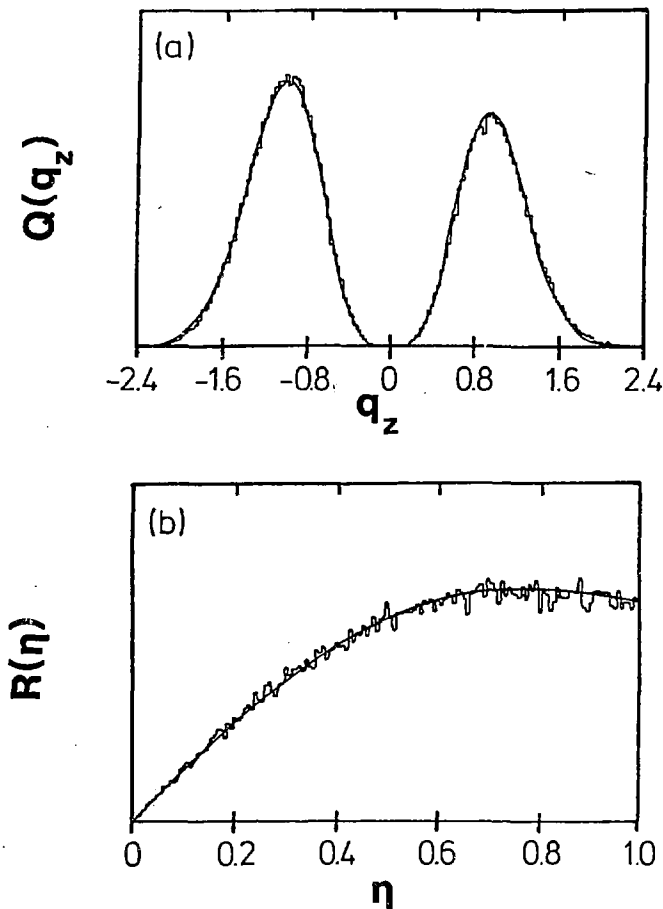


Fig.III.12 - Distributions marginales a) $Q(q_z)$ et b) $R(\eta)$ calculées pour un DRPHS par la formule III.13 (courbe continue) ou par une simulation numérique [CZJZEK et al 1981]. q_z est défini à un facteur $(2r_{ij})^3/q_{ion}$ près, où q_{ion} est la charge des atomes.

de la forme :

$$P(q_z, \eta) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \left(\frac{q_z}{\sigma} \right)^4 \eta (1 - \eta^2/9) \left[1 + \beta \left(\frac{q_z}{\sigma} \right)^3 (1 - \eta^2) \right] \exp \left[- \frac{q_z^2 (1 + \eta^2/3)}{2 \sigma^2} \right]$$

où σ est un paramètre d'échelle sur q_z , et β un coefficient voisin de $\pm 0,02$.

Les caractéristiques essentielles de $P(q_z, \eta)$ sont d'une part une probabilité nulle pour $\eta = 0$ et pour $q_z = 0$ (fig. III.12) avec un comportement en $(q_z/\sigma)^4$ au voisinage de $q_z = 0$. La distribution marginale du module de q_z possède une demie-largeur à mi-hauteur de 30 % de la valeur moyenne. En ce qui concerne le signe de q_z , la probabilité d'avoir le signe + ou - est à peu près égale. Les distributions marginales de q_z et η obtenues à partir de la formule III.13 (courbe continue) et d'une simulation par ordinateur (histogramme) sont représentées sur la figure III.12 (d'après CZJZEK et al 1981).

Il s'avère que, dans de nombreuses structures amorphes, la distribution du module de q_z présente expérimentalement une demie-largeur de l'ordre de 30 % ; par conséquent, la donnée de la distribution du module de q_z , tel qu'on l'obtient par la RMN ou l'effet Mössbauer de ^{57}Fe , ne constitue pas un test très valable : il est donc plus probant d'élucider la distribution du paramètre η ainsi que le signe de q_z .

Les résultats de RMN sur le métalloïde [PANISSOD et al 1982] démontrent que η est en général moins distribué que pour un DRPHS et est souvent voisin de 0,5. Le fait que la symétrie locale s'apparente à celle des cristallins [PANISSOD et al 1980 - 1982] contredit une description par un DRP, même dans l'hypothèse de Polk [1971] où le métalloïde devrait être en symétrie tétraédrique (cubique).

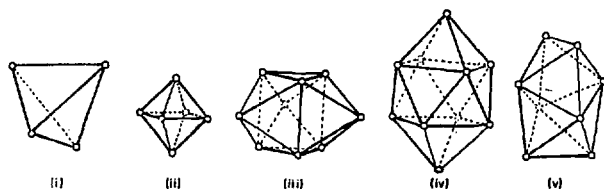


Fig. III.13 - Trous canoniques du modèle DRPHS (Bernal 1960 - 1964).

		nombre %	nombre %
(i)	tétraèdre	73,0	48,4
(ii)	demi-octaèdre	20,3	26,9
(iv)	dodécaèdre	3,1	14,8
(iii)	prisme trigonal	3,2	7,8
(v)	antiprisme d'Archimède	0,4	2,1

Tableau III.1 : Répartition statistique en nombre et en volume des polyèdres de Bernal.

Sur le site de l'élément majoritaire (par opposition au formateur de verre) les conclusions des mesures de η^{FC} sur la terre-rare sont aussi en contradiction avec la distribution issue d'un DRPHS (fig.III.4 et 5).

A l'opposé de ces résultats, les distributions d'interactions quadrupolaires sur l'impureté ^{111}Cd dans le gallium amorphe [HEUBES et al 1979] et sur ^{155}Gd dans les alliages $\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}_x$ [CZJZEK et al 1981] sont compatibles avec les distributions correspondant à un DRPHS. De même, la distribution des angles de liaison $f(\theta)$ dans $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (fig.III.9) correspond assez bien à celle calculée pour un DRP relaxé en incluant un potentiel de Lennard-Jones [JACOBAEUS et al 1980] ou en utilisant une méthode de pseudo-potentiels [HAFNER 1982] pour des alliages binaires Ca-Mg, Mg-Zn. Remarquons que dans ces alliages Ca-Mg, Mg-Zn, mais aussi Eu-Zn, Eu-Mg ... qui sont composés de métaux simples divalents, l'approximation des charges ponctuelles est relativement justifiée, ce qui devrait autoriser un calcul de $P(q_z, \eta)$ à partir de la distribution de r_{ij} , θ et φ . L'absence de toute information sur l'angle φ rend cette comparaison hasardeuse pour l'instant.

III.2.3.3 - Approche topologique des symétries de la structure DRPHS

Dans toute structure, on peut identifier la forme géométrique d'amas constitués de N atomes. BERNAL [1960] a identifié ces figures, moyennant quelque tolérance, et en a établi la fréquence statistique en nombre et en volume (fig.III.13 et tableau III.). En réalité, ce type d'analyse informe plus sur la symétrie des "trous de Bernal" de la structure (c'est-à-dire des sites interstitiels) que sur la symétrie ponctuelle des atomes majoritaires. La construction polytétraédrique de

Sadoc et al [1973] favorise l'apparition d'icosaèdres avec des axes de symétrie 5. BOUDREAU et FROST [1981] ont analysé en détail la forme des polyèdres pour une structure simulée de $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Ils concluent qu'une proportion importante de métalloïdes (Si, B) possède un environnement voisin d'un prisme trigonal alors que le métal de transition a un environnement icosaédrique. A titre d'illustration, FINNEY [1981-1982] a identifié la probabilité des icosaèdres dans divers modèles de structure dérivés du RP (fig.III.14). Ce schéma illustre bien l'intérêt conceptuel de l'analyse par des polyèdres [GELLATLY et al 1982, GASKELL 1982].

Il est aussi loisible d'introduire la notion de polyèdres de Voronoï qui sont définis par les plans bissecteurs des segments joignant un atome central à ses premiers voisins. On identifie ainsi chaque site atomique par les caractéristiques du polyèdre de Voronoï : volume, nombre de faces, d'arêtes. La seule donnée de ces trois paramètres ne permet pas une définition précise de la symétrie locale. Il ne semble pas que les analyses topologiques des structures amorphes puissent permettre des confrontations directes avec les expériences. Ainsi, par exemple, l'existence d'axe d'ordre 5 n'a pour l'instant jamais pu être vérifiée.

III.2.4 - Le modèle microcristallin

De nombreuses propriétés physiques montrent une analogie assez surprenante entre les composés amorphes et les cristallins correspondants. De plus, on constate que les halos successifs de diffraction correspondent à la position de pics de Bragg intenses des structures cristallines. Ces faits expérimentaux ont donc suggéré de décrire un amorphe comme un amas de microcristaux dont la taille serait très faible (20 Å). En effet, pour un diamètre moyen fini de valeur d , les pics de Bragg s'élargissent d'une valeur Δq exprimée dans l'espace réciproque :

$$\Delta q = 2\pi / d \quad (\text{III.14})$$

Cette loi montre que l'élargissement ne dépend pas du vecteur q , en contradiction avec la forme des halos successifs observés sur les matières amorphes. Devant l'échec relatif des structures trop ordonnées, par exemple du type microcristallin, et devant l'évidence qu'une description unique en termes de DRP correspondant au désordre maximum n'est pas satisfaisante, il s'est avéré nécessaire d'imaginer des modèles moins extrêmes et plus élaborés.

III.2.5 - Les modèles stéréochimiques d'empilement d'unités structurales

Il est intuitivement raisonnable de supposer que les mécanismes qui engendrent la structure locale dans un composé cristallin, sont essentiellement conservés dans son homologue amorphe. L'argument original de Gaskell [1979] est qu'un certain nombre de phases cristallines du système Pd-Si (Fe-C, Fe-B, Co-B, Co-P ...) peuvent être représentées sous forme d'un empilement d'une unité structurale constante qui est le

prisme trigonal (fig. III.13). Il est vraisemblable que ce motif élémentaire existe aussi dans l'amorphe $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ mais que le mode d'empilement change dans ce cas, par rapport au cristal. L'avantage de cette description est de prendre en compte de façon réaliste les effets d'ordre chimique dictés par des considérations énergétiques simples; en effet, dans un système comme Pd-Si (ou Eu-Au), l'énergie de formation de l'alliage à partir de métaux purs possède une valeur caractéristique de 1 eV/atome alors que les énergies correspondant à un changement de structure cristallographique sont de deux ordres de grandeur plus faibles. Traduit au niveau microscopique, cela signifie qu'un nombre maximum de liaisons hétéroatomiques (Pd-Si, Eu-Au) par rapport au nombre de liaisons homoatomiques (Pd-Pd, Si-Si, ...) conduit à une situation énergétiquement plus favorable. La construction de la structure amorphe, par un empilement de prismes triangulaires ayant des faces communes présente cependant des contradictions avec l'expérience. Comme pour le modèle du CRN, le mode d'empilement conduit à des structures en chaînes (fig. III.15) dont la densité est faible. GASKELL a donc introduit une relaxation, faisant intervenir des potentiels de Lennard-Jones de paires. Il a ainsi proposé deux améliorations du modèle : le DPP (distorted prismatic packing) où le potentiel Pd-Si est le même pour tous les atomes, le TPP (trigonal prismatic packing) où les atomes au sommet du prisme sont considérés séparément. Cette structure ainsi relaxée conduit à un accord satisfaisant avec la densité, les fonctions de distribution radiales partielles, ainsi qu'avec les données de XANES [GASKELL et al 1982] et de spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe [DUBOIS 1981].

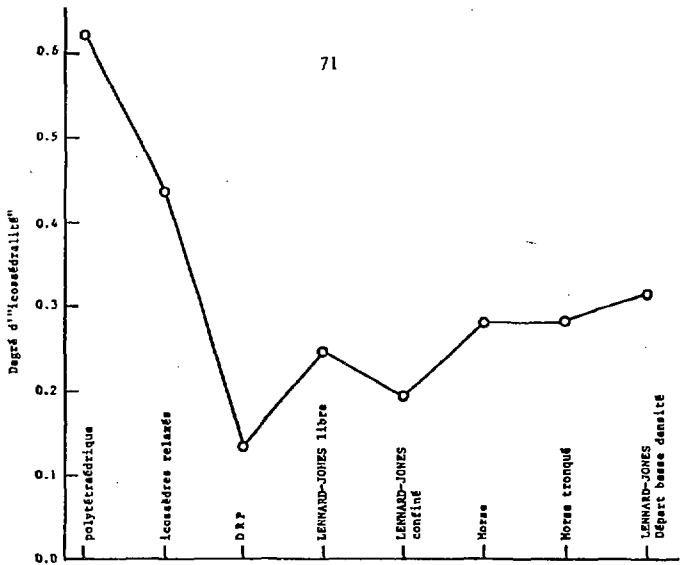


Fig. III.14 - Degré d'icosaedralité de plusieurs modèles de structure, d'après FINNEY (1982).

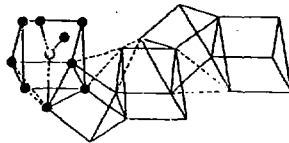


Fig. III.15 - Structure "en chaîne" d'un empilement de prisme trigonaux non relaxés.

III.2.6 - Conclusion sur la présentation des structures

Après ce survol sur les modèles structuraux, il apparaît que les critères de la densité et des fonctions de corrélation de paires permettent d'éliminer les modèles les plus grossiers. A l'inverse, sur la base de ces seules caractéristiques, il est relativement délicat d'affirmer qu'un modèle du type stéréochimique est mieux adapté qu'un DRP relaxé qui tient compte de la taille des atomes et de l'ordre chimique. Or ces deux structures se différencient par leur ordre à courte distance au niveau des premiers voisins, ainsi que par des symétries locales très typiques.

L'EXAFS permet de mesurer très précisément la distribution des distances de premiers voisins et la spectroscopie Mössbauer de ^{151}Eu (et ^{155}Gd) est un moyen puissant d'accéder à la symétrie locale par une mesure de q_z et de η . La combinaison de ces deux techniques est donc susceptible de fournir une information valable sur l'ordre local.

Les résultats qui ont été obtenus dans une série d'alliages amorphes de terres-rares (Eu, Gd, Dy, Tb) avec un métal simple (Au, Al, Ga, Mg, Zn, Cd) sont exposés dans les deux articles qui suivent : le premier est une introduction aux mesures de spectroscopie Mössbauer dans les alliages avec l'or et l'aluminium, le deuxième traite plus complètement de l'EXAFS et de l'effet Mössbauer.

ELECTRIC FIELD GRADIENT AT S-STATE IONS IN SOME AMORPHOUS RARE EARTH BASED ALLOYS

M. MAURER, J.M. FRIEDT and J.P. SANCHEZ

Centre de Recherches Nucléaires, Laboratoire de Chimie Nucléaire, BP.20, F-67037 Strasbourg Cedex, France

The electric field gradient (EFG) acting at nuclei of RE S-state ions ($RE = {}^{151}\text{Eu}$, ${}^{155}\text{Gd}$) and at ${}^{197}\text{Au}$ nuclei has been measured in amorphous ($\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x$)₂₀Au₂₀, Gd₈₀Au₂₀ and $\text{Eu}_{77.5}\text{Al}_{22.5}$ using Mössbauer spectroscopy. These measurements provide information about the local ionic charge distributions. The principal component, V_{zz} , of the EFG acting at the RE nuclei is found to be large and positive while the asymmetry parameter η is close to zero. Within experimental resolution, neither V_{zz} 's modulus nor η display significant distributions. A strong compositional and directional short range order of predominant axial symmetry, is deduced. This conclusion is in disagreement with predictions from a DRPHS structural model.

1. Introduction

Much attention has been paid in the recent past to the possible existence of locally well-ordered structures in metallic amorphous systems. Apart from usual diffraction techniques, nuclear resonance experiments can be suitably applied, and in particular, Mössbauer spectroscopy has frequently proven successful in the investigation of short range order (SRO) [1], NMR [2] and PAC [3] have also been successfully applied. ${}^{57}\text{Fe}$ Mössbauer spectroscopy does not permit a reliable determination either of the sign or of the asymmetry parameter of the EFG. Thus, most of the arguments concerning local order have been inferred from the shape of hyperfine field distribution, giving rise to some controversy [1]. For determination of the sign of V_{zz} and of the distribution of η , which represent essential information for comparisons with computer simulations of amorphous properties, other resonant nuclei with spin $> \frac{1}{2}$ have to be used. Among these ${}^{151}\text{Eu}$ and ${}^{155}\text{Gd}$ are suited for investigating the V_{zz} and η distributions.

As long as we deal here with atoms whose own electronic contributions to EFG vanish, the two parameters V_{zz} and $\eta = (|V_{yy}| - |V_{xx}|)/|V_{zz}|$ of the EFG tensor probe the departure of neighbouring lattice charges from cubic symmetry.

Theoretical calculations of EFG from first principles are intricate. However, the symmetry and order of magnitude can be estimated from a point charge model, provided that the atomic

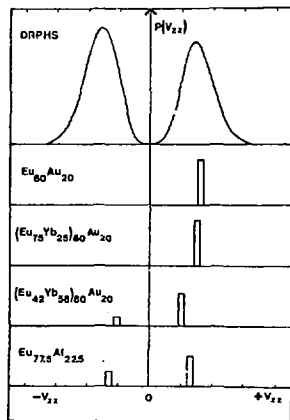


Fig. 1. Sketch of V_{zz} distribution: Upper: as predicted from a DRPHS model [4]; lower graphs: as measured from ${}^{151}\text{Eu}$ Mössbauer in several amorphous alloys. In all of these cases: $0 < \eta < 0.2$. Scales are arbitrary.

structure is known. Czjzek et al. [4,5] have attempted calculations of this type assuming a DRPHS* arrangement. According to these authors the two most significant features of the EFGs

* Dense Random Packing of Hard Spheres.

distribution are: (i) a maximum probability for having η close to 1 and (ii) a zero-centered V_{zz} distribution with a zero probability at $V_{zz} = 0$ (fig. 1). These characteristics are not significantly dependent on the coordination number. The aim of the present work is to measure V_{zz} and η in some relevant cases and to check their compatibility with a DRPHS.

2. Experimental

Amorphous foils (20–50 μm) were prepared in collaboration [6,7] with J. Durand (LAMSES) from homogeneous eutectic ingots by splat cooling. Amorphicity was checked by X-rays and crystallisation. A Sm_2O_3 source (providing an experimental resonance width of 2.7 mm/s) was used for ^{151}Eu experiments; irradiated natural Pt foil was taken for ^{197}Au . The ^{155}Gd resonance was measured with a SmPd_3 source ($W = 0.66$ mm/s) in collaboration with K. Tomala (Cracow, Poland). Thin absorbers were used in all cases.

3. Results

The results [7] from the fits are collected in table 1. ^{151}Eu spectra in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $(\text{Eu}_{75}\text{Yb}_{25})_{80}\text{Au}_{20}$

Table 1
Results from Mössbauer spectroscopy in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Eu}_{75}\text{Al}_{22.5}$. Values between parentheses indicate weights of respective contributions

Sample	T(K)	eqQ (mm/s)	η
$^{151}\text{Eu} : \text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$	100	+15.5	0.1
$^{151}\text{Eu} : (\text{Eu}_{75}\text{Yb}_{25})_{80}\text{Au}_{20}$	77	+15	0.1
$^{151}\text{Eu} : (\text{Eu}_{42}\text{Yb}_{58})_{80}\text{Au}_{20}$	77	+10.5 (78%) -10.5 (22%)	0 ^a
$^{151}\text{Eu} : \text{Eu}_{77.5}\text{Al}_{22.5}$	77	+13 (67%) -13 (33%)	0 ^a
$^{155}\text{Gd} : \text{Ce}_{80}\text{Au}_{20}$	4.2	+4.6	0 ^a
$^{197}\text{Au} : \text{Ce}_{80}\text{Au}_{20}$	4.2	1.6 ^b	
$^{197}\text{Au} : \text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$	4.2	-1.3 ^b	
$^{197}\text{Au} : \text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$	4.2	-1.9 ^b	

^a Value constrained in the fit.

^b $\frac{1}{2} eqQ(1 + \eta^2/3)^{1/2}$.

$\text{Yb}_{25})_{80}\text{Au}_{20}$ present a clearly asymmetrical shape in the paramagnetic state. At first sight, this already provides evidence for a combination of a large positive V_{zz} and a small asymmetry parameter. The fitting procedure was done starting with several pairs of values for V_{zz} and/or η . In all cases, η returns to 0.1 ± 0.1 and V_{zz} is positive. A very good fit is achieved with a single set of parameters as indicated in table 1. Distributions of these have been tentatively included but their fitted width approaches zero. Our analysis of Mössbauer spectra has been confirmed on the whole by a spin echo NMR measurement at 1.5 K [6].

In the other sample, $(\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x)_{80}\text{Au}_{20}$ with $x = 0.58$ and in $\text{Eu}_{77.5}\text{Al}_{22.5}$, η is again close to zero and both signs, $V_{zz} > 0$ and $V_{zz} < 0$ are present, with a more weighted contribution for $V_{zz} > 0$. In these two analyses, $+V_{zz}$ and $-V_{zz}$ were constrained to the same modulus.

The ^{155}Gd spectrum could only be measured at 4.2 K, i.e. in the magnetically ordered state. It has been analyzed for combined magnetic and quadrupole interactions with a random orientation between H_{hf} and EFGs axes. Despite the poor resolution of ^{155}Gd spectra, the range of acceptable values for eqQ is narrow: ($\pm 4.6 \pm 0.1$) mm/s. It is remarkable that it compares well with the EFG acting at the ^{151}Eu nucleus in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$.

^{197}Au spectra were recorded in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ (magnetically ordered at 4.2 K) and in $\text{Ce}_{80}\text{Au}_{20}$ (which is still paramagnetic) at 4.2 K (table 1). In the two former systems, fits yield quadrupole splittings with negative signs.

4. Discussion and conclusion

We omit here details of the magnetic splittings, which are discussed elsewhere [6,7]. Experimental V_{zz} and η distribution functions are schematically summarized in fig. 1. It should be emphasized at this stage that V_{zz} or η probabilities are not δ functions but that they display some width. However, owing to the limited spectroscopical resolution, we could not improve the fits by including significant distributions on these parameters.

Although analytical distributions of V_{zz} and η cannot reliably be extracted from the data, the present results are significant for comparison to predictions from DRPHS calculations. Indeed, the V_{zz} distribution is always definitely asymmetric for

a given sign and the average modulus of V_{zz} falls in the highest range of values known for crystalline compounds. Moreover, the small asymmetry parameter at Eu indicates nearly axial symmetry around RE.

These two features ($\eta \approx 0$ and $V_{zz} > 0$) mean that the ionic charge distribution around all RE atoms is axial and "cigar shaped" with its axis along z . Such results are in agreement with data on liquid Ce [8].

The negative V_{zz} at Au nuclei indicates a completely different symmetry around the "glass former" atoms. As a whole, the experimental data are in disagreement with those predicted for a monoatomic DRPHS. Indeed, whatever hypothesis we select (i.e. coordination, charge of Eu, Au, ...) a DRPHS implies an asymmetry parameter averaging in the range from 0.5 to 0.8 and an almost symmetrical zero-centered V_{zz} distribution. The only agreement is that highly isotropic environments ($V_{zz} = 0$, $\eta = 0$) are very unlikely.

Our results strongly support a local atomic arrangement resulting from a random packing of structural units. We should emphasize that isomer shifts of Eu and Au, which are sensitive to changes in distances of nearest neighbours and in degrees of coordination, also have narrow distributions.

The occurrence of both signs in the V_{zz} distribution for $(Eu_{1-x}Yb_x)_{80}Au_{20}$ ($x = 0.58$) and $Eu_{77.5}Al_{22.5}$ can be attributed to an increase of disorder: in the first case, a substitution of an Eu^{2+} ion by a smaller Yb^{2+} ion will give rise to distortions among the structural units; in the second case, it can be anticipated from electronegativity differences that the strength of the Eu-Al interaction is much smaller than that between Eu

and Au. Indeed, according to Miedema's model [9], the ratio of Au-Al to Eu-Au interactions is roughly $\frac{1}{3}$ to $\frac{1}{4}$. Thus, it is clear that the compositional SRO is much weaker in EuAl.

In conclusion, the present work represents one of the few contributions to the determination of the sign distribution of V_{zz} and of the magnitude of η in amorphous materials. It provides qualitative information about local order in some RE based alloys. A comparison with the orthorhombic crystalline RE_2Au compounds [10] (for which no Mössbauer data are available in the literature to our knowledge) is hazardous at this stage. EXAFS studies are in progress in order to clarify the structure of these amorphous alloys.

References

- [1] J. Vincze, these Proceedings, p. 358.
- [2] P. Panissod, D. Alliaga-Guerra, A. Amamou, J. Durand, W.L. Johnson, W.L. Carter and S.J. Poon, Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1705.
- [3] P. Heubes, D. Korn, G. Schatz and G. Zibold, Phys. Lett. **74A** (1979) 267.
- [4] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.P. Rebouillat and A. Lienard, Phys. Rev. B **23** (1981) 2513.
- [5] G. Czjzek, these Proceedings, p. 37.
- [6] J.M. Friedl, M. Maurer, J.P. Sanchez, A. Berrada, A. Qachaou, P. Panissod and J. Durand, J. Phys. Coll. C **8** (1980) 638.
- [7] J.M. Friedl, M. Maurer, J.P. Sanchez and J. Durand, submitted to J. Phys. F. (1981).
- [8] A.H. Millhouse and A. Furrer, Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1231.
- [9] A.R. Miedema, R. Boehm and F.R. Boer, J. Less. Com. Metals (1975) 283.
- [10] J. Logan, Scripta Met. **9** (1975) 379.

Structural short-range order in amorphous rare-earth alloys from Mössbauer spectroscopy and EXAFS

M Maurer†, J M Friedt† and G Krill‡§

† Centre de Recherches Nucléaires, BP 20 67037 Strasbourg, France

‡ Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides (L.A. 306),
67070 Strasbourg, France

§ LURE, 91405 Orsay, France

Received 4 January 1983, in final form 8 June 1983

Abstract. By combining ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy (on the Eu^{2+} S-state ion) and EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) measurements in a series of amorphous $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ (RE = rare earth, X = 'sp' metal) we have investigated the angular correlations and the radial distribution functions (RDF) of the local atomic arrangement restricted to the first neighbor shell.

The electric field gradient (EFG) parameters, including the modulus of q_z , its balance in sign and the marginal distribution of the asymmetry parameter η , display strong dependences on the nature of the element X. These various distributions rule out a single description of short-range order and they are discussed by reference to models of structure.

The shape of the first peak of the partial RDF centred on the major (RE) and on the minor (X) atomic components is asymmetric, with the extent of asymmetry depending upon the element X. No significant structural change is detected as a function of the rare-earth element, including rare earths with different valence (Eu^{2+} , Gd^{3+}).

The degree of structural short-range order is evaluated consistently from the EFG distribution and from the asymmetry of the RDF as determined from EXAFS. The decrease of the short-range order in the sequence Au, Ga, Al... is correlated with a decreasing enthalpy of formation of the corresponding crystalline compounds. On the other hand, no clear relationship can be established between short-range order in amorphous and crystalline phases.

In the new amorphous metals $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$, $\text{Eu}_{70}\text{Zn}_{30}$ and $\text{Eu}_{75}\text{Cd}_{25}$ which have been studied here, one observes similarly (from the EFG distribution) that the order is correlated with the enthalpy of formation.

1. Introduction

The emphasis of the present report concerns the structural short-range order (SSRO) properties in a series of amorphous $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ alloys where RE stands for Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , ... and X is an 'sp' metal, i.e. Al, Ga, Au, Mg, Zn or Cd. For this purpose, we have combined ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy and EXAFS measurements. These two local probes provide fairly complementary information concerning respectively the local symmetry resulting from the SSRO and the first peak in the partial radial distribution functions (RDF) of the atomic structure. The Mössbauer information in the present work is concentrated on the EFG results. Therefore data are restricted to the paramagnetic phases

of these amorphous alloys. The magnetic properties are discussed separately (Maurer and Friedt 1983).

The experimental investigations of amorphous structure are usually performed using diffraction techniques. The determination of the partial RDF requires a combination of experiments, for instance by changing scattering factors (Cargill 1975; Egami 1978, Gaskell 1979, Nold *et al* 1981, Williams 1981). However, the comparison of the data with structural models is often subtle, and it deals mainly with the splitting of the second peak of the RDF (Dini *et al* 1982). Local probes like EXAFS (Lytle *et al* 1975, Raoux *et al* 1980, Eisenberger and Brown 1979, Eisenberger 1981, Sadoc *et al* 1982), x-ray absorption near edge structure (XANES) or hyperfine interactions provide fruitful complementary methods for the elucidation of short-range order but they also suffer from limitations. The two main limitations of EXAFS arise from the loss of information at low k vectors since low-energy oscillations cannot be interpreted in a single scattering approximation (Eisenberger and Brown 1979, Eisenberger 1981). In amorphous substances, this practically hinders determination of distances beyond the first neighbouring shell. The second limitation is even more specific to amorphous alloys in the sense that the experimental determinations of the coordination numbers and of the characteristic moments of the RDF are not unequivocal. The set of solutions may be 'degenerate'.

Hyperfine interaction techniques (and more specifically Mössbauer spectroscopy) have been applied to a large extent in the field of amorphous materials (Gonser *et al* 1978, Vincze and Van der Woude 1980, Müller-Warmuth and Eckert 1982). Excluding the fact that suitable isotopes (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu , ...) are rather scarce, some limitations clearly emerge from the extensive literature. The distribution of hyperfine parameters (hyperfine field, quadrupole interactions, etc) is complicated to interpret *a priori*. Thus, data must be analysed empirically, for instance by reference to crystalline phases. Such comparisons have been made for the hyperfine field distribution (Panissod *et al* 1982 and references therein), giving rise to controversy. Quadrupole interactions are more directly related to structural parameters. By reference to EFG predictions from modelling of amorphous structures (Czjzek *et al* 1981, Lines 1982), the determination of the distributions of the two independent parameters of the EFG tensor (q_z and η) is essential. However, this goal has not yet been reached. This arises from the use of the ^{57}Fe Mössbauer resonance in the majority of reported works; indeed, this resonance between spin states $\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{2}$ only gives access to the quadrupole splitting $\Delta = \frac{1}{2}eQ|q_z|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ (eQ being the nuclear quadrupole moment of the spin $\frac{3}{2}$ level), i.e. it provides neither the sign of q_z , nor the independent distributions of q_z and η . The magnetic perturbation technique has been applied only in very few instances in order to evaluate these data from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (Bonnenfant *et al* 1982, Lines 1982, Sanchez and Friedt 1982). Resonances involving higher spin states, which are liable to provide the required information, have been applied very rarely (Czjzek *et al* 1981, Friedt *et al* 1982).

In the present study, we have employed the 21.6 keV Mössbauer resonance of ^{151}Eu involving spin states $\frac{3}{2}$ and $\frac{5}{2}$ with the primary aim of measuring the sign and modulus distributions of q_z and the distribution of η in a series of amorphous alloys. However, because of limited spectral resolution, it has been impossible to obtain the complete distribution function $P(q_z, \eta, \delta_{IS})$ of the three hyperfine parameters to be considered in the paramagnetic state (δ_{IS} is the isomer shift). Using the assumptions discussed below, we provide one of the first experimental determinations of (i) the average modulus of q_z , (ii) the balance i.e. sign of the q_z distribution and (iii) the marginal distribution of η .

The primary purpose of the EXAFS study in the three systems under consideration, i.e.

Short-range order in rare-earth alloys

RE₈₀Au₂₀, RE₈₀Ga₂₀ and RE₈₅Al₁₅, was to provide a comparison of the RDF. Therefore the variations in the RDF should be considered as the most significant result, rather than the absolute values. With the aim of improving the determination of the shape of the RDF, we have restricted the various coordination numbers and the radii of elements X to values close (± 0.03 Å) to those deduced from x-ray diffraction data on La₈₀Au₂₀ (Logan 1975) and on RE_{80-*x*}X_{20-*x*} (X = Al, Al_{0.5}Ga_{0.5}, Ga) (Williams 1981). RE-RE and RE-X distances are found to be consistent with those in crystalline phases (pure RE, RE₂, RE₃Ga₃ ...). The consistency of the RE-X partial RDF obtained by EXAFS at either the X or the RE edge after Fourier filtration gives confidence in the reported results.

It may be emphasized that the combination of the measurements of the EFG tensor and the partial RDF is, in principle, highly attractive since the combined knowledge of the radial and angular positional correlations should allow the build-up of a structure from experimental results.

2. Experimental methods

Amorphous ribbons (width 0.5–2 mm, thickness 10–20 μm) were prepared from arc-fused master alloys, by melt-spinning onto a copper or iron wheel under hot Ti-gettered argon. Given concentrations are accurate to within 1 at%. The weight loss during melting was always less than 1%. Amorphism was checked by x-ray diffraction (Cu Kα) with a linear detector.

The ¹⁵¹Eu Mössbauer experiments were performed as a function of temperature (1.5 K < T < 250 K) using a source of ¹⁵¹SmF₃ (300 mCi). The minimal experimental width is $W_0 = 2.4$ mm s⁻¹. The source was moved in the sine mode at 4.2 K or 77 K. Gamma-ray detection was performed with an intrinsic Ge detector or a 1 mm thick NaI(Tl) detector. The superficial sample mass was 10 mg Eu cm⁻², hence ensuring negligible intensity saturation effects above 77 K.

The EXAFS experiments were performed at LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique), Orsay, with the x-ray beam delivered by the DCI storage ring operating at 1.72 GeV and 200 mA. A Si 220 channel-cut monochromator was used. The best signal-to-noise ratio was obtained for a sample thickness of 10–15 μm. The absorbers were controlled carefully in order to ensure the absence of microholes. Two or three scans were added in order to achieve a satisfactory signal-to-noise ratio. The EXAFS modulation functions $k^3\chi(k)$ were extracted by a standard treatment including full or partial Fourier filtration (Raoux *et al* 1980). Phase-shift and backscattering amplitudes were taken from Teo and Lee (1979). In the rare-earth series, the calculated values have been found to be in fair agreement with experimental data on rare-earth crystalline compounds (Krill *et al* 1982). An asymmetry of the RDF was taken into account (De Crescenzi *et al* 1981, Sadoc *et al* 1982) by following the method of Eisenberger and Brown (1979). The physically most acceptable results were obtained for average distances close to the sum of metallic radii. The X radii were taken from data on amorphous La_{1-*x*}X_{*x*} (Logan 1975, Williams 1981). The rare-earth radii were estimated from the RE-RE distances in pure rare-earth metals and in their RE_{1-*x*}X_{*x*} crystalline counterparts. Significant departures from these values (table 2) would imply unreasonable magnitudes for either σ_1 or σ_3 .

3. Results

3.1. Mössbauer spectroscopy of the ^{151}Eu nucleus (Table 1)

Mössbauer experiments were recorded in the paramagnetic state of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ (Friedl et al 1982), $\text{Eu}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 22.5$ (Maurer et al 1982), 30, 40) $\text{Eu}_{80}\text{Ga}_{20}$, $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$, $\text{Eu}_{70}\text{Zn}_{30}$ and $\text{Eu}_{75}\text{Cd}_{25}$ (figure 1). In the ternary alloy $\text{Eu}_5\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$, the Eu^{2+} atom represents an impurity which is used as a probe.

The EFG tensor is defined by two independent parameters (q_z, η). The asymmetry parameter η is written as

$$\eta = |q_x - q_y|/|q_z| \quad (1)$$

where q_x, q_y and q_z are the tensor components in a system of principal axes.

A quadrupolar ^{151}Eu Mössbauer spectrum consists of a sum of 12 lines corresponding to the allowed transitions between substates of the excited (spin $I_x = \frac{5}{2}$) and ground (spin $I_g = \frac{3}{2}$) nuclear levels. In each level, the quadrupolar sublevel energies are given by the solution of the Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (2)$$

where eQ is the quadrupolar moment of the nucleus in the excited or ground state, e is the charge of the proton, and \hat{I}_z, \hat{I}_+ and \hat{I}_- are respectively the spin projection and shift operators.

The solutions of equation (2) are obtained by matrix diagonalisation on a computer, except in some cases ($\eta = 0$ or $I \leq 2$) where analytical solution is possible: the eigenvalues (E_Q) are then

$$E_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)]. \quad (3)$$

In the general case, the E_Q are calculated numerically and the solution is approximated by a fourth-order polynomial expansion as a function of η (Shenoy and Dunlap 1969). The

Table 1. Hyperfine parameters at the ^{151}Eu nucleus fitted in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ alloys in the paramagnetic state. W is the component FWHM, δ_{IS} the isomer shift and θ_D the Debye temperature $W(q_z \geq 0)/W(q_z)_{total}$ represents the area percentage of the spectral quadrupole component with positive q_z .

Sample	T (K)	W (mm s $^{-1}$) ± 0.1	δ_{IS} (mm s $^{-1}$) \dagger ± 0.1	$e q_z Q$ (mm s $^{-1}$)	$\frac{W(q_z \geq 0)}{W(q_z)_{total}}$ (%)	θ_D (K) ± 10
$\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$	120	3.1	-8.8	16 ± 2	90 ± 5	—
$\text{Eu}_{77.5}\text{Al}_{22.5}$	77	2.7	-8.85	11 ± 3	60 ± 10	—
$\text{Eu}_{70}\text{Al}_{30}$	77	2.7	-8.85	11 ± 3	50 ± 10	—
$\text{Eu}_{60}\text{Al}_{40}$	77	2.8	-8.90	12 ± 3	50 ± 10	—
$\text{Eu}_{80}\text{Ga}_{20}$	77	2.7	-8.65	10 ± 2	65 ± 15	—
$\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$	150	2.5	-8.45	7 ± 2	50 ± 15	110
$\text{Eu}_{70}\text{Zn}_{30}$	150	2.5	-8.45	8 ± 2	70 ± 10	110
$\text{Eu}_{75}\text{Cd}_{25}$	150	2.6	-8.60	8 ± 2	80 ± 10	80
$\text{Eu}_5\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$	77	2.5	-10.20	3 ± 3	50 ± 10	—

$\dagger \delta_{IS}$ is the isomer shift with respect to SmF_2 at 4.2 K.

Short-range order in rare-earth alloys

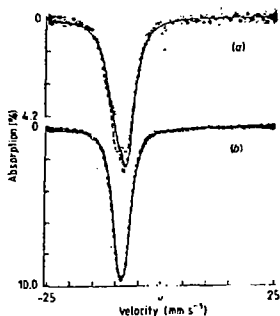


Figure 1. Eu Mössbauer spectra in the paramagnetic phases of amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ alloys. (a) $\text{X} = \text{Au}$, (b) $\text{X} = \text{Ga}$. The full curves represent the best fit for a marginal η distribution as described in the text. The broken curve in (a) corresponds to a simulation for an η distribution as calculated from a DPHMS model (Czjzek *et al.* 1981).

transition intensities are calculated from the appropriate Clebsch–Gordan coefficient and the nuclear wavefunction mixing coefficients (when $\eta \neq 0$, equation (2)). Again, polynomial expansions as a function of η , which were fitted to numerical solutions (Shenoy and Dunlap 1969), were used in our computer analysis of the data.

A simplified procedure was adopted for the analysis of distributed quadrupole interactions, in view of the poor spectral resolution.

As a starting point, it must be pointed out that the isomer shift distribution is narrow in comparison with the resonance width (W_0) and the quadrupole splittings. The δ_{IS} distribution can be estimated directly from the magnetic data (Maurer and Friedt 1983) using the correlation between the charge and spin densities, as suggested in crystalline intermetallics (Nowik *et al.* 1973, Van Steenvijk *et al.* 1977). The width (FWHM) of the δ_{IS} distribution is less than 0.8 mm s^{-1} , consistent with reported paramagnetic line broadenings (table 1).

The distribution of the EFG parameters has been analysed following a two-step procedure. First, spectra are fitted to a sum of merely two quadrupole patterns with opposite sign for q_z , all the other hyperfine parameters being equal. The value of η is changed step by step; the average values of δ_{IS} , W and $|q_z|$, as well as the weight of the positive q_z component ($W(q_z \geq 0)$), are fitted. A better goodness of fit is reached systematically at small values of η . In addition, no significant correlation appears between η and $|q_z|$, δ_{IS} , W or $W(q_z \geq 0)$.

Hence, as a second step, one is allowed to analyse for the marginal η distribution, on account of the significant dependence of the spectral shape on η . Keeping the other parameters ($|q_z|$, δ_{IS} , W) equal to the average values fitted previously, a histogram of η was determined. Due to the resolution, it is restricted to five values, i.e. $\eta = 0.2, 0.6$ and $q_z \geq 0$; $\eta = 1$ (with no sign for q_z , since $q_z = -q_z$) (figure 2).

The line widths of the individual components (table 1) represent the effects of the (uncorrelated) distributions of both δ_{IS} and $|q_z|$.

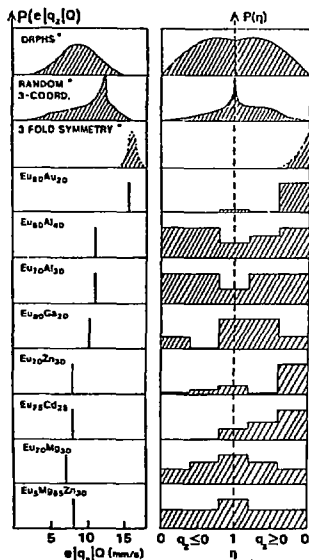


Figure 2. Summary of the marginal distribution functions of $e|q_z|Q$ and η as fitted in the $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ amorphous alloys. Calculations for various amorphous structure models are represented: (a) a monatomic DRPHS; (b) three atoms at random in the first sphere of coordination; (c) threefold symmetry corresponding to three atoms at the corners of an equilateral triangle. The broken curve simulates small, random distortions of this triangular coordination. The $e|q_z|Q$ scales are arbitrary for (a), (b) and (c).

The analysis of asymmetrical spectra, such as observed for $\text{X} = \text{Au}$ (figure 1(a)), Zn or Cd is unambiguous; it clearly demonstrates a large probability for small values of η together with an excess for positive q_z . In the case of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, this conclusion is supported independently from ^{151}Eu NMR results (Friedt *et al* 1980). Conversely, the analysis of more symmetrical spectra, as observed for $\text{X} = \text{Ga}$ (figure 1(b)), Al , Mg and for $\text{Eu}_3\text{Mg}_{95}\text{Zn}_{30}$ is more subtle since either a large probability of $\eta \approx 1$ and/or equal weights for $q_z \geq 0$ and $q_z \leq 0$ leads to symmetrical lineshapes. However, the best fits correspond to a nearly symmetrical sign distribution of q_z ($W(q_z \geq 0) \approx 0.5$) and a flat marginal η distribution. In order to illustrate the sensitivity a simulation is included (figure 1(a)) corresponding to the parameters $|q_z|$, δ_{15} and W found in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, and to a marginal η distribution as computed from a dense random packing of hard spheres (DRPHS) model (Czjzek *et al* 1931).

In the three systems including only 'divalent' metallic components (Mg , Cd , Zn), the Debye temperatures have been determined from the temperature dependence of the Mössbauer resonance area (table 1).

3.2. EXAFS results

The EXAFS modulation spectra were recorded as a function of temperature (at 10, 20 and 200 K) in the series $\text{RE}_{40}\text{Au}_{60}$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Sm , Eu , Gd , Dy , Tb). In the system including

Short-range order in rare-earth alloys

other X elements, i.e. RE₈₀Ga₂₀ and RE₈₅Al₁₅, the study was restricted to experimentally favourable systems (RE = Tb, Dy) (figure 3). Europium alloys, which are conveniently studied by Mössbauer spectroscopy, are not well suited for structural analysis by EXAFS for the following reasons.

(i) The Eu²⁺ atom is larger than normal RE³⁺ elements (atomic volume larger by 30%); this decreases the amplitude of the EXAFS.

(ii) We were unable to obtain thin enough ribbons (10 μm) free from microporosity.

(iii) At constant sample thickness, photon absorption is higher owing to the lower energy of the L_{III} edge than for a heavier rare earth.

These reasons explain the poorer signal-to-noise ratio obtained for Eu-based amorphous alloys than for Dy or Tb alloys. In all the Eu alloys the energy of the L_{III} edge and the Eu-Eu and Eu-X distances confirm that Eu atoms are in a stable 2+ state. For the purpose of extending the comparison of EXAFS and Mössbauer data, Eu₅Mg₈₅Zn₁₀ and the 'matrix' Mg₇₀Zn₃₀ have also been investigated.

The EXAFS modulation $\chi(k)$ of the x-ray absorption cross section for an atom i in a solid presenting a RDF $g^i(r_{ij})$ may be written as (Lytle *et al* 1975, Eisenberger 1981)

$$\chi(k)k = -\frac{1}{2}f(k, \pi) \int_0^\infty \frac{g^i(r_{ij})}{r_{ij}^2} \exp(-2r_{ij}/\gamma) \sin(2kr_{ij} + \phi^i(k)) dr_{ij} \quad (4)$$

where k is the wavevector of the photoelectron, $f(k, \pi)$ is the backscattering amplitude function, r_{ij} is the distance between two atoms i and j , γ is the mean free path of the photoelectron and $\phi^i(k)$ is the total phase shift.

The partial RDF $g^i(r_{ij})$ includes both a *static structural* part and a *dynamic thermal* contribution. The three first moments $\langle r_{ij} \rangle = R_{ij}^{1/2} (\overline{r_{ij}^2})^{1/2} = \sigma_{ij}^S$ and $\langle r_{ij}^3 \rangle^{1/3} = \sigma_{ij}^D$ of the RDF, and in particular the second moment σ_{ij}^D , are temperature dependent. To a first approximation, the variance σ_{ij}^D of the RDF may be written as

$$\sigma_{ij}^D = [(\sigma_{ij}^S)^2 + (D^W \sigma_{ij}^S)^2]^{1/2} \quad (5)$$

where σ_{ij}^S and $D^W \sigma_{ij}^S$ are respectively the static and the dynamic Debye-Waller terms.

The main effect of changing the temperature from 10 K to 200 K in RE₈₀Au₂₀ is to increase $D^W \sigma_{ij}^S$ and in turn σ_{ij}^D (table 2). The nature of the rare-earth element does not

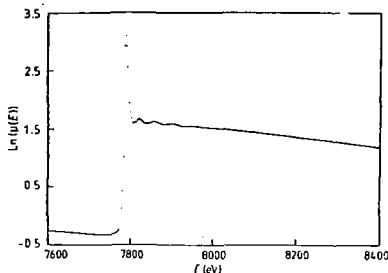


Figure 3. Photon absorption cross section (logarithmic scale) against energy at the Dy L_{III} edge in amorphous Dy₈₅Al₁₅.

Table 2. Parameters of the partial PDFs deduced from the analysis of EXAFS data. The asterisks refer to parameters which have been constrained as discussed in the text. The errors on the free or constrained parameters represent the range of values for which simulated EXAFS curves approach experimental data with comparable quality.

Sample	T (K)	Edge (eV) ± 2	$R^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$\sigma_2^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$\sigma_3^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$N^{1/e}$ ± 1	$R^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$\sigma_2^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$\sigma_3^{1/e}$ (Å) ± 0.03	$N^{1/e}$ ± 1
Eu ₉₀ Au ₁₀	10	Au L _{III} 11916	3.40	0.16	0.28	10	—	—	—	0
Eu ₉₀ Au ₁₀	50	Au L _{III} 11916	3.40	0.20	0.26	10	—	—	—	0
Gd ₉₀ Au ₁₀	20	Au L _{III} 11916	3.17	0.11	0.27	10	—	—	—	0
Gd ₉₀ Au ₁₀	20	Gd L _{III} 7241	3.12	0.11	0.27	3	3.58	0.12	—	0.25
Gd ₉₀ Au ₁₀	300	Gd L _{III} 7241	3.12	0.14	0.24	3	3.58	0.15	—	0.22
Tb ₉₀ Au ₁₀	200	Tb L _{III} 7506	3.12	0.13	0.26	3	3.55	0.14	—	0.25
Tb ₉₀ Au ₁₀	200	Au L _{III} 11916	3.12	0.13	0.26	11	—	—	—	0
Dy ₉₀ Au ₁₀	200	Dy L _{III} 7786	3.10	0.15	0.25	3	3.55	0.14	—	0.25
Dy ₉₀ Au ₁₀	200	Au L _{III} 11916	3.10	0.15	0.24	11	—	—	—	0
Tb ₉₀ Ga ₁₀	200	Tb L _{III} 7510	3.12	0.14	0.19	3	3.55	0.14	—	0.18
Tb ₉₀ Ga ₁₀	200	Ga K 11366	3.12	0.14	0.20	11	—	—	—	0
Dy ₉₀ Ga ₁₀	200	Dy L _{III} 7790	3.10	0.12	0.20	3	3.55	0.12	—	0.19
Dy ₉₀ Ga ₁₀	200	Ga K 11366	3.10	0.12	0.20	11	—	—	—	0
Tb ₈₅ Al ₁₅	200	Tb L _{III} 7510	3.12	0.15	0.14	5	3.55	0.14	—	0.14
Dy ₈₅ Al ₁₅	200	Dy L _{III} 7790	3.10	0.15	0.14	5	3.55	0.14	—	0.13
Mg ₉₀ Zn ₁₀	200	Zn K 9658	2.96	0.12	-0.1	9	2.84	0.12	—	-0.1
Eu ₅ Mg ₈₅ Zn ₁₀	200	Eu L _{III} 6989	3.53 (EuMg)	0.13	-0.1	9	3.42 (EuZn)	0.13	—	-0.1

Short-range order in rare-earth alloys

involve significant changes of the RDF in any of the alloys under investigation, except for the average rare-earth radius which follows the lanthanide's contraction (or the expansion)

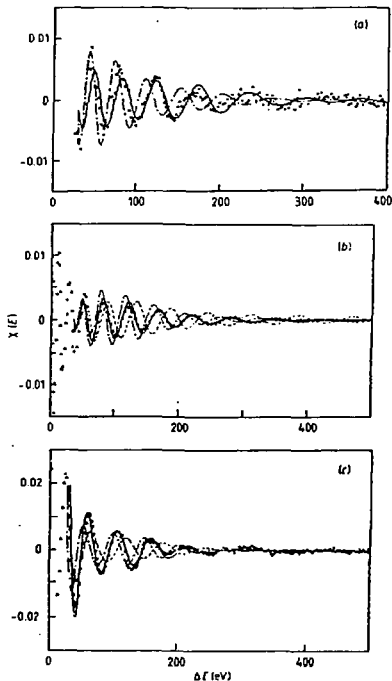


Figure 4. Dependence of the EXAFS modulations at the RE (Dy or Tb) L_{III} edge at 200 K as a function of the third (σ_3^R) moment of the partial RDF centred at rare-earth atoms. The full curves represent the best fit to the experimental points, as given in table 2. The broken and chain curves correspond to simulations, keeping the parameters N^R and R^R constrained to those given in table 2 but changing the second and third moments of the RDF: (a) in $Tb_{30}Au_{70}$; the chain curve corresponds to $\sigma_2^{TbAu} = \sigma_3^{TbAu} = 0.16 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{TbAu} = \sigma_2^{TbAu} = 0$; (b) in $Dy_{30}Ga_{70}$; experimental points result from a partial Fourier filtration in the distance space in order to isolate the Dy contribution. The broken curve corresponds to $\sigma_2^{DyGa} = 0.16 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{DyGa} = 0$; the chain curve corresponds to $\sigma_2^{DyGa} = 0.12 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{DyGa} = 0.25 \text{ \AA}$ (σ_3^{DyGa} as in $Dy_{10}Au_{90}$); (c) in $Dy_{45}Al_{55}$; the broken curve corresponds to $\sigma_2^{DyAl} = \sigma_3^{DyAl} = 0.16 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{DyAl} = \sigma_2^{DyAl} = 0$; the chain curve corresponds to $\sigma_2^{DyAl} = \sigma_3^{DyAl} = 0.12 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{DyAl} = \sigma_2^{DyAl} = 0.25 \text{ \AA}$ as in $RE_{30}Au_{70}$ system.

M Maurer *et al*

associated with the 2+ valence of Eu). The second, d_2^j , and third, d_3^j , moments are essentially constant along the rare-earth series for a given X. The sensitivity of EXAFS modulations to d_2^j and d_3^j is illustrated in figure 4. The EXAFS spectra from the Au L_{III} or Ga K absorption edge are well represented by assuming only rare-earth atoms as nearest neighbours (figure 5). An asymmetrical Au-RE distance distribution is clear from the Fourier transform of $k^3\chi(k)$, i.e. the Au-RE partial RDF, omitting the total phase shift $\phi_i(k)$ (figure 6). The assumption that Au atoms are surrounded only by rare-earth atoms is consistent with our earlier ^{197}Au Mössbauer results (Friedt *et al* 1982) and with the conclusion from photoemission experiments by Krill *et al* (1980a, b). The observed coordination is also consistent with the crystal structures of the corresponding compounds RE_2Au , REAu , RE_2Ga_3 , RE_2Al and REAl in which the Au, Ga or Al atoms never occur as nearest neighbours.

The second and third moments of the RDF centred on Au and Ga elements are the same as those obtained from EXAFS at the L_{III} rare-earth edge by partial Fourier filtration

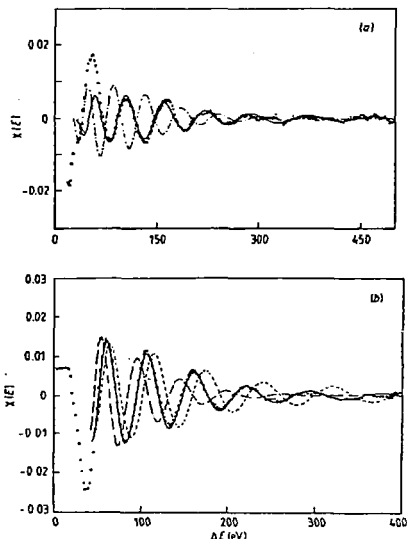


Figure 5. EXAFS modulations at the X edge (200 K) assuming only rare-earth atoms as nearest neighbours. The full curves represent the best fits given in table 2. The broken and chain curves correspond to calculations as a function of σ_2^{XRE} when constraining the parameters N^{XRE} and \bar{R}^{XRE} to be equal to those given in table 2: (a) in $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$ the chain curve corresponds to $\sigma_2^{\text{AuDy}} = 0.16 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{\text{AuDy}} = 0$; (b) in $\text{Tb}_{80}\text{Ga}_{20}$ the broken curve corresponds to $\sigma_2^{\text{GaTb}} = 0.17 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{\text{GaTb}} = 0$; the chain curve corresponds to $\sigma_2^{\text{GaTb}} = 0.12 \text{ \AA}$, $\sigma_3^{\text{GaTb}} = 0.25 \text{ \AA}$ as in $\text{RE}_{80}\text{Au}_{20}$ systems.

Short-range order in rare-earth alloys

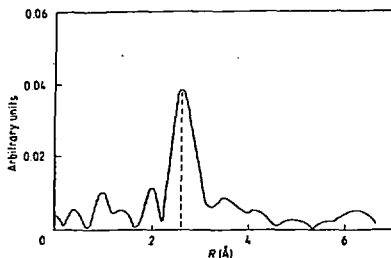


Figure 6. Fourier transform of $k^3\chi(k)$ of the EXAFS at the Au L_{III} edge in $Tb_{80}Au_{20}$.

in the r space ($\sigma_j^{X-RE} = \sigma_j^{RE-X}$ and $\sigma_j^{X-RE} = \sigma_j^{RE-X}$). This consistency gives us confidence in the present analysis.

The EXAFS modulation has been calculated for the Dy_2Au crystalline compound (with $\sigma_2 = 0.13 \text{ \AA}$) and it is compared (figures 7 and 8) with the experiment in amorphous $Dy_{80}Au_{20}$. It is clear that the amplitude of the signal and the position of the nodes are very different, due respectively to the disorder and to the asymmetry of the RDF.

Let us finally notice that fitting EXAFS spectra by assuming vanishing asymmetries $\sigma_j^X = 0$ is possible in principle. However, it would imply shorter nearest-neighbour distances, e.g. in amorphous $Dy_{80}Au_{20}$: $\bar{R}^{Dy-Dy} = 3.38 \text{ \AA}$, $\bar{R}^{Dy-Au} = 2.92 \text{ \AA}$, which are physically unlikely in a metal. These would actually correspond to a volume contraction of 15%.

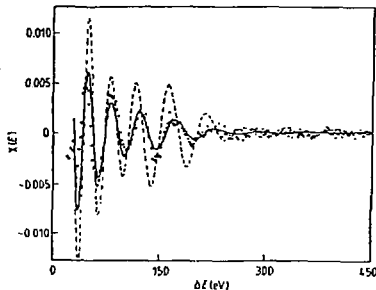


Figure 7. Comparison of the experimental EXAFS points at the Dy L_{III} edge in $Dy_{80}Au_{20}$ with a simulation corresponding to the RDF centred at Dy atoms (figure 8) in the crystalline compound Dy_2Au (broken curve). The full curve is calculated according to the values given in table 2.

M Maurer et al

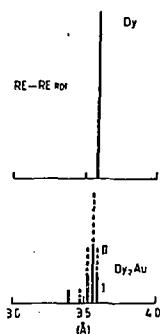


Figure 8. Histogram of the partial PDF at Dy atoms restricted to the nearest neighbours in crystalline Dy₂Au (anti-PbCl₂ or rhombohedral) and hcp Dy metal. The two Dy sites (I and II) in crystalline Dy₂Au are respectively represented by continuous and broken lines.

4. Discussion

4.1. EFG distribution

A comparison of experimental EFG distributions with predictions from structural models is meaningful only in homogeneous media (Czjzek *et al* 1981). Contrary to other systems where phase separation is evident (Cornelison *et al* 1982, Arce *et al* 1982), the systems under investigation are thought to be homogeneous on the basis of the following data. (i) In Eu_{1-x}X_x systems (X=Mg, Zn, Cd, Au) which undergo a paramagnetic to ferromagnetic transition, the transition temperature range is always very narrow (i.e. $\Delta T_c/T_c \leq 1\%$) (Maurer and Friedt 1983). In the systems presenting a paramagnetic to spin glass transition (X=Al, Ga) or a paramagnetic to asperomagnetic transition (Dy_{1-x}X_x, Tb_{1-x}X_x), a single cusp is measured by dynamic susceptibility (Maurer and Friedt 1983). (ii) According to the linear relationship between the ¹⁵¹Eu isomer shift and the number N_x of X nearest neighbours in crystalline Eu_{1-x}X_x compounds ($d\delta_{IS}/dN_x \approx -0.3 \text{ mm s}^{-1}$ per X atom: Buschow (1979)), one can estimate from the small extent of the δ_{IS} distribution that the N_x variation from site to site does not exceed ± 1.3 atoms in our amorphous metals.

The most striking feature of the experimental EFG distributions is the great variety of marginal η distributions. In several cases, there is a pronounced asymmetry in the sign probability of q_z , shifted to positive values (table 1, figure 2). A similar conclusion has been reached ($\eta \approx 0$, $q_z > 0$) for the tripositive Gd³⁺ atom (S state) in Gd₄₀Au₂₀ from ¹⁵¹Gd Mössbauer experiments (Friedt *et al* 1982). The latter system, however, is representative of the structure of RE₂₀Au₂₀ amorphous alloys. According to the definition of q_z and η , this means that the local symmetry is close to axial. This behaviour is very clear in Eu_{1-x}X_x with X=Au, Zn or Cd. Local symmetry is less defined in the other amorphous alloys (X=Al, Mg or Ga).

The modulus of q_z depends significantly on the element X, being in a range from

Short-range order in rare-earth alloys

$|q_x| = 7 \text{ m s}^{-1}$ for $X = \text{Mg}$ to $|q_x| = 16 \text{ m s}^{-1}$ for $X = \text{Au}$ (figure 2). This demonstrates the leading role of the alloying element in the ssro.

In the $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ samples with $x \approx 20$ at%, where the most probable X coordination to Eu atoms is $N^{\text{EuX}} \approx 3$, two limiting cases may be considered: (i) in the case of a random distribution of the three X atoms in the first sphere of coordination, the distribution $P(q_x, \eta)$ proposed by Czjzek *et al* (1981) reveals a marginal distribution of q_x with a stronger weight corresponding to the wing with $q_x \geq 0$, whereas the marginal η probability is less weighted towards $\eta = 1$ than in a DRPHS model (figure 2(a), (b)); (ii) on the other hand, if the X atoms are at the corners of an equilateral triangle, a random distortion of this structure will give rise to a small broadening of the distribution around the average values ($q_x > 0, \eta = 0$), (figure 2(c)). Moreover, such a ssro model would best account for the short-range X-X repulsion. The comparison of the experimental results with these models demonstrates that the local symmetry of the ssro is correlated with the arrangement of X atoms around the rare-earth atoms. It is concluded that ssro in EuX systems decreases in the sequence $X = \text{Au}, \text{Ga}, \text{Al}$. It may correspond to a randomly distorted triangular coordination in the case of $X = \text{Au}$; with $X = \text{Al}, \text{Ga}, \dots$ the ssro may correspond approximately to a random arrangement of the three X atoms.

The experimental distributions of q_x and η are also compared with the predictions of a calculation from a DRPHS model (figure 2(a)) (Czjzek *et al* 1981). These calculations have been performed in order to evaluate the probability $P(q_x, \eta)$ generated from a point-charge model in a DRPHS structure for a monatomic system. The distribution is almost symmetrical with respect to $q_x = 0$, with $P(0, \eta) = 0$. The maximum of $P(q_x, \eta)$ is reached for values of η close to one. The basic assumption of a monatomic (in the sense that all ions carry the same charge) DRPHS is best fulfilled in the systems including only divalent simple metals, i.e. $X = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ and $\text{Eu}_3\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$. Thus, in these systems, the EFG distributions can be compared directly with the predictions from DRPHS under the assumption that the EFC arises only from the geometrical arrangement of screened charges. The comparison (figure 2) allows us to conclude that the ssro in $\text{Eu}_{30}\text{Zn}_{70}$ and $\text{Eu}_{33}\text{Cd}_{67}$ is definitely in disagreement with a DRPHS. On the other hand, the ssro in $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$ and $\text{Eu}_3\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$ would resemble the DRPHS more closely when realising that the values deduced for $|q_x|$ (table 1, figure 2) merely represent the most probable values of actual distributions.

4.2. Radial distribution functions

The EXAFS data directly provide interatomic distances and the moments of the atomic RDF (table 2). It is found here that the nature of the element X is the primary parameter determining the values of σ_x^2 and σ_y^2 . It obviously influences the moments of the X-RE RDF but it also influences those of the RE-RE RDF in similar proportions. This conclusion is not trivial; indeed, it proves that the degree of structural ordering is comparable around both elements X and RE. Therefore, this contradicts a much stronger ssro around the 'glass former' X than around the major element RE. A second implication is that (at least concerning the RE-RE contacts) the shape of the first peak of the RDF is not unequivocally connected with the interatomic RE-RE pair potential (assumed to be constant in the three systems under study).

4.3. Structural implications of the results: relationship with crystalline phases

The results of the RDF and EFG distributions demonstrate strong variations of the ssro as a

M Maurer et al

function of the nature of the element X. It is interesting to consider the possible connections between the amorphous structure and the structure of the crystalline phase with closest chemical composition.

The crystalline system can be divided into two classes: (i) those for which the crystal phases on both sides of the eutectic composition ($X = \text{Mg, Zn, Cd}$) have a simple and compact structure, i.e. bcc Eu metal or pure rare-earth metal and EuX or REX with cubic CsCl structure†; (ii) the other systems ($X = \text{Al, Ag, Ga}$) which present structures with low point symmetry and ill defined coordinations, i.e. RE_2Au and RE_2Al with a PbCl_2 like orthorhombic structure and RE_3Ga_3 with tetragonal Cr_3B_3 structure. It is noteworthy that REAu has the CsCl (cubic) or the CrB (orthorhombic) structure and RE_3Al has the Ni_3Sn (hexagonal) structure for light rare earths. A recent survey of crystal structures typical for alkaline earth compounds (Bruzzone and Merlo 1982) also suggests that an analysis in terms of trigonal prismatic units (Gaskell 1979) would be interesting.

Consider first the EFG results; systems with comparable crystalline phase display very dissimilar EFG distributions in the amorphous state, e.g. EuMg versus EuZn , REAu versus REAl . In particular, EFG distributions in all the systems containing only 'divalent' elements (Eu, Zn, Cd, Mg) are directly comparable when assuming that the screening factors are the same. Thus, differences in EFG directly reflect significant differences in the distances and in the angular correlations of the atomic structure between amorphous and corresponding crystalline phases.

Comparable discrepancies appear in the analysis of the RDF. For instance, amorphous $\text{RE}_{40}\text{Au}_{20}$ and $\text{RE}_{45}\text{Al}_{35}$ behave quite differently whereas one might expect that the amorphous $\text{RE}_{45}\text{Al}_{35}$ are well ordered since the atomic concentrations correspond closely to RE_3Al . In particular, amorphous RDF cannot be represented by a simple broadening of the RDF in crystalline RE_2X . Indeed, the asymmetry o_f has opposite signs (e.g. $o_f^{\text{RE RE}} = -0.14 \text{ \AA}$ in Dy_2Au and zero in HCP Dy, whereas $o_f^{\text{RE RE}} \approx 0.25 \text{ \AA}$ in amorphous $\text{Dy}_{40}\text{Au}_{20}$) (figure 8).

It is concluded that no clear relationship of ssro can be established between the amorphous and the crystalline counterparts.

It is proposed that the degree of ssro is connected with the enthalpy of formation ($\Delta H(\text{RE-X})$) in crystalline intermetallics. For $\Delta H(\text{RE-X})$ large and negative, the RE-X pairs will be much more stable than like-atom pairs, giving rise to strong chemical ssro. In order to describe more quantitatively the correlation between the EFG and $\Delta H(\text{RE-X})$ we define an empirical parameter ($Q(X) = e|q_x|Q \times W(q_x > 0)/W(\text{total})$) which represents both the strength of q_x and the sign imbalance of the q_x distribution, i.e. it combines two aspects of the EFG information with respect to the ssro. No intrinsic significance should be assigned to $Q(X)$. The enthalpies of formation are calculated from Miedema's model assuming electronic similarity between Eu^{2+} and Ca^{2+} (Miedema et al 1975, 1977). A monotonic relationship is obtained between $Q(X)$ and $\Delta H(\text{RE-X})$ (figure 9). The increase of $Q(X)$ for increasing $|\Delta H|$ (ΔH is always negative here) is attributed to a purely geometrical effect due to ssro in addition to the increasing charge transfer with the X atom. For instance, in the case of $X = \text{Au}$, the occurrence of charge transfer from RE to Au is consistently established on the basis of (i) the electronegativity difference between RE and Au, (ii) the ^{197}Au isomer shift (Friedt et al 1982) and (iii) photoemission results (Krill et al 1980b) which show that Au atoms have a quasiatomic electronic structure with energy levels well below the Fermi energy.

† The MgZn system would belong to this class (Mg is hcp, MgZn_2 is hexagonal). However, a crystalline compound $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{21}$ (with unknown symmetry to our knowledge) has been reported. The existence of $\text{Eu}_{30}\text{X}_{21}$ may be questioned.

Short-range order in rare-earth alloys

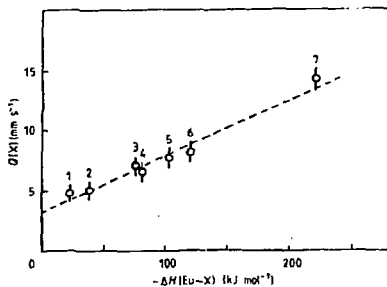


Figure 9. Plot of $D(X)$ against the enthalpy of formation $\Delta H(\text{Eu}^{2+}-X)$ of the compound $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$: (1) $\text{Eu}_{20}\text{Mg}_{30}$; (2) $\text{Eu}_3\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$; (3) $\text{Eu}_{30}\text{Al}_{30}$; (4) $\text{Eu}_{30}\text{Zn}_{30}$; (5) $\text{Eu}_{40}\text{Ga}_{30}$; (6) $\text{Eu}_{72}\text{Cd}_{23}$; (7) $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$. The broken line is to guide the eye.

The extent of SSRO is also expected to be reflected by the second- and third-order moments of the RDF, i.e. a largely disordered coordination should induce a smaller σ_2 (and possibly a larger σ_3) by reference to an 'ordered' configuration. Such a correlation between σ_2 and σ_3 is partially observed (table 2). Also, a clear correlation appears between σ_3/σ_2 and $\Delta H(\text{RE}-X)$ (figure 10).

The major point of this discussion is that the SSRO as estimated from both the EFG and the RDF results varies strongly along this amorphous $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ series and is closely correlated with the enthalpy of formation of $\text{RE}-X$ compounds (or with any electronic parameter correlated with ΔH , e.g. the charge of RE and X atoms). Increasing ΔH values induce larger SSRO. The conclusion may apply to other amorphous systems including

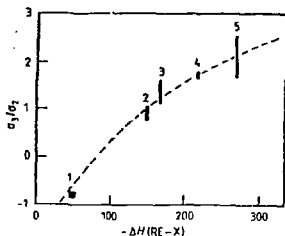


Figure 10. Plot of the ratio σ_3/σ_2 of the third and second moments of the RDF in $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ against the enthalpy of formation $\Delta H(\text{RE}-X)$ of corresponding crystalline compounds (Miedema *et al.* 1977). Vertical error bars correspond to the spread of σ_3/σ_2 values observed for each X alloy with the various rare-earth elements. (1) $\text{Eu}_3\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$; (2) $\text{RE}_{30}^2\text{Al}_{30}$; (3) $\text{RE}_{30}^2\text{Ga}_{30}$; (4) $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$; (5) $\text{RE}_{30}^2\text{Au}_{20}$.

M Maurer et al

simple metals. The relation between $Q(X)$ and $\Delta H(\text{RE}-X)$ is believed to be more general than the one between σ_3/σ_2 and $\Delta H(\text{RE}-X)$. The latter relationship is certainly more intricate and would only apply in particular series of amorphous metals. We deduce, mainly from the EFG results, that well ordered amorphous alloys display one major site of rare-earth atoms with a well defined symmetry. Conversely, more disordered systems (e.g. $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$ or $\text{Eu}_{70}\text{Al}_{30}$) include a larger distribution of atomic sites with local symmetries corresponding to $q_z \geq 0$ or to $q_z \leq 0$ and to broadly distributed values of η .

5. Conclusions

New information on the EFG distributions and the shape of the first peak of the partial RDF is presented in a series of amorphous $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ alloys (X being an 'sp' metal here). The SSR0 is found to be determined primarily by the element X. However, the degree of ordering around both RE and X atoms varies, following the same trend as a function of the alloying element X. This is illustrated by the dependences of the RE-RE and X-RE RDF upon X in the $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ series.

Marginal η distributions reveal a large probability for an almost axial symmetry around rare-earth atoms in amorphous alloys including X=Au, Zn, Cd. The other systems display a broad range of symmetries; however, the η marginal distribution clearly departs from the one predicted for a DRPHS, except in $\text{Eu}_3\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}$ and $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$.

The SSR0 increases as the pair potential of unlike RE-X atoms becomes more attractive. This trend should also apply to the related series of amorphous alloys made from 'simple metals' (e.g. CaAl, CaZn, CaMg) on the basis of the similarity between the electronic structure of the Ca^{2+} and Eu^{2+} atoms. In contrast, no obvious relationship can be found between the amorphous and crystalline structures.

Concerning the methodology of this study, the combination of information about the radial and the angular arrangements of atoms from microscopic probes (EXAFS and Mössbauer spectroscopy) is particularly worthwhile. The ^{151}Eu Mössbauer resonance employed for this purpose suffers from limited resolution, which hinders accurate determinations of q_z and η distributions. However, there are few better candidates. Improving the determination of atomic spatial correlations with the aim of building up an amorphous structure from experimental data would be particularly interesting. Possible developments involve the measurement of the whole RDF at a larger distance using diffraction techniques. Another possibility is more information being obtained about the 'crystal' field parameters B_l^m for $l > 2$ at non-S-state ions (B_2^0 and B_2^2 are directly connected with the EFG parameters q_z and η). Such a study, which will provide atomic correlations of higher order ($l > 2$), is in progress for the $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ series by combining ^{161}Dy Mössbauer spectroscopy, bulk magnetic properties and inelastic scattering of neutrons.

Acknowledgments

We thank Professor J Durand for many enlightening discussions. We are also indebted to M F Ravet (LAMSES) for technical assistance in x-ray analysis and to R Poinot and A Bonnenfant (CRN) for help in the Mössbauer spectroscopy experiments.

Short-range order in rare-earth alloys

References

- Arce R, de la Cruz F and Fink H J 1982 *Solid State Commun.* **42** 575-7
- Bonnetfant A, Friedt J M, Maurer M and Sanchez J P 1982 *J. Physique* **43** 1475-87
- Bruzzone G and Merlo F 1982 *J. Less-Common Met.* **85** 285-306
- Buschow K H J 1979 *Rep. Prog. Phys.* **42** 1373-477
- Cargill G S III 1975 *Solid State Physics* **30** 227-320 (New York: Academic)
- Cornelison S G, Selmyer D J, Zhao J G and Chen Z D 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 2330-4
- De Crescenzi M, Balzarotti A, Comin F, Incocchia L, Mobilio S and Motta N 1981 *Solid State Commun.* **37** 921-3
- Czjzek G, Fink J, Götz F, Schmidt H, Coey J M D, Rebouillat J P and Lienard A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 2513-29
- Dini K, Cowiam N and Davies H A 1982 *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** 1553-66
- Egami T 1978 *J. Mater. Sci.* **13** 2587-99
- Eisenberger P 1981 *Hyperfine Interactions* **10** 915-27
- Eisenberger P and Brown G S 1979 *Solid State Commun.* **29** 481-4
- Friedt J M, Maurer M, Sanchez J P, Berrada A, Qachou A, Panissod P and Durand J 1980 *J. Physique Coll.* **41** C8 638-41
- Friedt J M, Maurer M, Sanchez J P and Durand J 1982 *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** 821-36
- Gaskell P H 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4337-68
- Gonser U, Ghafari M and Wagner H G 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* **6** 175-83
- Krill G, Amamou A, Berrada A, Durand J and Hassansin N 1980a *J. Physique Coll.* **41** C8 799-801
- Krill G, Durand J, Berrada A, Hassansin N and Ravet M F 1980b *Solid State Commun.* **35** 547-50
- Krill G, Kappler J P, Röhler J, Ravet M F, Leger J M and Gautier F 1982 *Valence Instabilities* ed. P Wachter and H Boppart (Amsterdam: North-Holland) pp 155-8
- Lines M E 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 723-30
- Logan J 1975 *Scr. Metall.* **9** 379-82
- Lyle F W, Sayers D E and Stern E A 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4825-36
- Maurer M and Friedt J M 1983 *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**
- Maurer M, Friedt J M and Sanchez J P 1982 *Nucl. Instrum. Methods* **199** 219-21
- Miedema A R, de Boer F R and Boom R 1977 *Calphad* **1** 361-59
- Miedema A R, Boom R and de Boer F R 1975 *J. Less-Common Met.* **41** 283-96
- Müller-Warmuth W and Eckert H 1982 *Phys. Rep.* **88** 91-149
- Nold E, Lamparter P, Oldrich H, Rainer-Harbach G and Steeb S 1981 *Z. Naturf.* **a** **36** 1032-44
- Nowik I, Dunlap B D and Wernick J H 1973 *Phys. Rev. B* **8** 238-41
- Panissod P, Durand J and Budnick J I 1982 *Nucl. Instrum. Methods* **199** 99-114
- Roux D, Sadoc J F, Lagarde P, Sadoc A and Fontaine A 1980 *J. Physique Coll.* **C8** 207-10
- Sadoc A, Roux D, Lagarde P and Fontaine A 1982 *J. Non-Cryst. Solids* **50** 331-49
- Sanchez J P and Friedt J M 1982 *J. Physique* **43** 1707-16
- Shenoy G K and Dunlap B D 1969 *Nucl. Instrum. Methods* **71** 285
- Teo B K and Lee P A 1979 *J. Am. Chem. Soc.* **101** 2815-32
- Van Steenwijk F J, Huiskamp W J, Le Fever H Th, Thiel R C and Buschow K H J 1971 *Physica* **B** **86-88** 89-90
- Vinze J and Van der Woude F 1980 *J. Non-Cryst. Solids* **42** 499-506
- Williams A 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **45** 183-94

III.5 - CONCLUSION

Notre étude d'EXAFS et de spectroscopie Mössbauer sur des amorphes constitués de terres-rares et de métaux simples met en évidence une grande diversité d'ordres locaux. Cette conclusion est atteinte à partir de l'observation d'une asymétrie plus ou moins prononcée de la distribution des distances de premiers voisins et d'une symétrie locale plus ou moins bien définie.

Si l'on se réfère aux modèles de structures, il est évident que certains systèmes (EuZn, EuCd, EuAu) sont bien plus ordonnés localement qu'un DRPHS, sur la base des distributions de q_z et η . Cependant, plus une fonction de corrélation est d'un ordre élevé, plus elle est sensible à une petite modification de structure : par conséquent, un effet tel qu'une relaxation, qui ne modifie guère les fonctions de distribution radiale, pourrait modifier largement la distribution théorique $P(q_z, \eta)$ du DRPHS ; ceci est d'autant plus vrai que les systèmes ordonnés semblent aussi présenter une forme particulière de la fonction de distribution radiale (asymétrie σ_3).

Le caractère nettement axial observé dans les amorphes $\text{TR}_{80}\text{Au}_{20}$ (TR = Eu, Gd) paraît surprenant par référence à l'ensemble des données de distribution de η . Une étude très récente sur les alliages $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ (X = Au, Ag, Cu) fournit des résultats compatibles avec ceux que nous avons obtenus sur les alliages d'euporium, sauf dans le cas du partenaire X = Au [WESCHENFELDER et al 1983, CZJZEK et al 1983]. Une explication à cette divergence pourrait découler de la différence des méthodes d'élaboration puisque les alliages $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ et $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ avaient été préparés par la méthode piston-enclume tandis que l'amorphe $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ a été obtenu

par hypertrempe sur rouleau : des différences de structures à courte distance, indécélabes par diffraction X, pourraient être associées à ces différentes méthodes d'élaboration. Afin d'élucider une telle hypothèse il s'avère nécessaire de déterminer la valence exacte de l'ytterbium dans $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ (stabilité de la configuration Yb^{2+}), la relation entre l'état thermodynamique de la phase amorphe et la méthode d'élaboration ainsi que la précision réelle de la mesure de $P(\eta)$ à l'aide des diverses résonances Mössbauer exploitées (^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{174}Yb). Ces questions motivent la poursuite des travaux dans ce domaine.

La comparaison de l'ordre local des phases amorphes et cristallines de composition voisine révèle des différences très sensibles. Ces résultats sur les systèmes TR-X s'opposent à ceux sur les alliages amorphes $\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x$ où la symétrie locale autour du bore (^{11}B) présente des similitudes avec celles de certains composés cristallins [PANISSOD et al 1983]. On peut avancer plusieurs explications à cette différence de comportement entre les amorphes TR-X et les systèmes de type Ni-B :

- i) les mécanismes de mise en ordre pourraient différer entre les amorphes bimétalliques et ceux contenant des métalloïdes (importance d'autre paramètres comme par exemple la différence de taille).
 - ii) la correspondance des structures amorphes et cristallines via une même unité prismatique définie, n'implique pas nécessairement une similitude entre les ordres locaux, pour toutes les concentrations.
 - iii) la symétrie locale est susceptible d'être mieux préservée autour du formateur de verre (X, B) qu' autour de l'élément majoritaire (TR, Ni).
- La corrélation proposée entre le degré d'ordre local à courte distance et l'enthalpie de formation d'un composé (ΔH (TR-X)) n'est pas contra-

dictoire avec une différence de symétrie de la structure locale entre les amorphes et les composés cristallins, puisque les énergies mises en jeu dans ces deux processus sont très différentes.

Un dernier point marquant est qu'il est possible de déterminer expérimentalement la distribution en signe du gradient de champ électrique (q_2 ou B_2^0) et celle du paramètre d'asymétrie (η). Cette information originale est importante et elle sera exploitée dans la suite du travail pour le traitement des effets de champ cristallin dans les amorphes correspondants de dysprosium (Chapitre V).

Chapitre IV

CHAPITRE IV
MAGNETISME D'ALLIAGES AMORPHES DE TERRES-RARES EN L'ABSENCE
D'ANISOTROPIE IONIQUE (ETAT ORBITAL S)

PLAN DU CHAPITRE

IV.1.	PROPRIETES MAGNETIQUES MOYENNES DES ALLIAGES DE TERRES-RARES S (Eu ²⁺ , Gd ³⁺)	99
	1. Remarques sur la structure électronique	99
	2. Les interactions d'échange	100
	3. Température d'ordre et phases magnétiques des alliages cristallins et amorphes	103
IV.2.	CONTRIBUTIONS AU CHAMP HYPERFIN DANS LES ALLIAGES AVEC DES TERRES-RARES	106
IV.3.	DIAGRAMMES DE PHASE MAGNETIQUE EN PRESENCE D'UNE DISTRIBUTION DE L'ENERGIE D'ECHANGE	110
	1. Généralités	110
	2. Situation expérimentale dans les verres de spin	110
	3. Modèles et diagrammes de phase	113
	4. Intérêt de l'étude d'amorphes métalliques de terres-rares S	115
IV.4.	ARTICLES PUBLIES	
	4a. Electronic, magnetic and structural properties of amorphous Eu ₈₀ Au ₂₀ alloys from hyperfine interactions at europium (J. Physique, 1980, Coll.41, <u>C8</u> , 638)	117

4b. Mössbauer investigations of amorphous $RE_{80}Au_{20}$ alloys (RE = Eu^{2+} , Gd^{3+}) (J. Phys. F. Metal Phys. 1982, <u>12</u> , 821)	121
4c. Magnetism in Eu based amorphous alloys from local and bulk investigations (J. Phys. F. Metal Phys. 1983)	137
IV.5. CONCLUSION	150

IV.1 - PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES MOYENNES DES ALLIAGES DE TERRES - RARES S

(Gd³⁺, Eu²⁺)

IV.1.1 - Remarques sur la structure électronique

Le gadolinium trivalent et l'europlum divalent possèdent une couche électronique $4f^7$ à moitié pleine. Dans la limite des basses températures, où le mélange avec les états excités est négligeable, cette configuration ionique correspond à une symétrie sphérique, caractérisée par un moment angulaire nul et un moment de spin $S = 7/2$. Par opposition aux terres-rares non-S, les interactions entre la couche $4f^7$ et le champ cristallin sont nulles au premier ordre. Les propriétés magnétiques des alliages de Gd³⁺ et Eu²⁺ sont par conséquent dominées par les interactions d'échange.

Toutefois, les ions Gd³⁺ et Eu²⁺ diffèrent fondamentalement l'un de l'autre. La valence 2+ est "anormale" pour une terre-rare. Elle correspond au transfert d'un électron 5d vers le niveau 4f, afin de satisfaire la plus grande stabilité de la couche 4f demi-pleine. Dans un métal, la densité d'état 5d influence fortement le magnétisme et l'ensemble des propriétés électroniques.

La configuration atomique $4f^7 5d^0 6s^2$ de l'europlum s'identifie à celle des métaux simples divalents : Ca, Ba, Sr. Ce point est confirmé par des calculs de structure électronique [LIU 1978, SKRIVER 1982] ainsi que par des mesures de photoémission [BAER et al 1974, CAMPAGNA et al 1979, BERRADA 1981], de conductivité optique [ENDRIZ et al 1970] ou de chaleur spécifique [SUNDSTROM 1979].

IV.1.2. Les interactions d'échange

Pour les terres-rares la faible extension radiale des orbitales 4f exclut pratiquement les recouvrements directs entre les fonctions d'ondes 4f d'atomes voisins. Dans un métal, les moments interagissent par des processus indirects par l'intermédiaire des électrons de conduction.

La théorie RKKY [RUDERMANN KITTEL 1954, KASUYA 1956, YOSHIDA 1957] rend compte de l'interaction entre des moments localisés \vec{S}_i par un traitement en perturbation d'un gaz d'électrons libres possédant, par définition, une surface de Fermi sphérique. La polarisation $\vec{s}(r_{ij})$ des électrons de conduction à une distance r_{ij} du spin \vec{S}_i s'écrit :

$$\vec{s}(r_{ij}) = - \frac{9\pi n^2}{2 E_F} J_{sf} \vec{S}_i F(x_{ij}) \quad (IV.1)$$

où n est la densité électronique, E_F le niveau de Fermi, J_{sf} l'intégrale d'échange entre le moment 4f et les électrons de conduction 6s. $F(x_{ij})$ est une fonction oscillante de $x_{ij} = 2 k_F r_{ij}$, k_F étant le vecteur de Fermi. Son expression est :

$$F(x) = x^{-4} [x \cos x - \sin x] \quad (IV.2)$$

L'énergie d'interaction entre spins s'obtient directement à partir de IV.1. Dans une approximation de champ moyen, la température d'ordre

$\theta_p = T_c$ s'exprime alors :

$$k_B \theta_p = \frac{3\pi n^2}{E_F} J_{sf}^2 \sum_{i,j} F(x_{ij}) \times (g-1)^2 J(J+1) \cos(q r_{ij}) \quad (IV.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et g le facteur de Landé.

q représente le vecteur d'onde de la structure magnétique : $q = 0$

correspond à un état ferromagnétique, $q_{ij} = \pi$ à un état antiferromagnétique, ...

Pour une série d'alliages isomorphes, les deux quantités J_{sf} et $\sum F(x_{ij})$ sont supposées demeurer constantes. Il résulte que θ_p varie proportionnellement au facteur de De Gennes $(g-1)^{2J(J+1)}$ [DE GENNES 1962].

La vérification de cette loi permet de mesurer la validité de la théorie RKKY ou / et l'hypothèse que J_{sf} est constante. Expérimentalement, l'accord est en général meilleur pour les terres-rares lourdes que pour les terres-rares légères. Quelques exemples concernant les alliages cristallins [KIRCHMAYR et al 1979] et amorphes [RHYNE 1979, BUSCHOW 1980, BERRADA et al 1979] ont été reportés sur les figures IV.1 et 2.

Des déviations par rapport au modèle RKKY sont cependant fréquemment observées; elles trouvent leur origine dans l'adjonction d'un caractère 5d à la bande de conduction, dans le libre parcours moyen λ^{el} fini pour les électrons de conduction ainsi que dans la non-sphéricité de la surface de Fermi. Dans une matrice amorphe, la localisation des fonctions d'ondes est associée à un libre parcours moyen très faible; λ^{el} est comparable aux distances interatomiques. Toutefois la prise en compte d'un tel effet est délicate car il semble impossible de définir expérimentalement une valeur unique de λ^{el} pour les propriétés magnétiques et de transport [DURAND et al 1979, POON 1980]. Par exemple, la portée de l'interaction magnétique entre impuretés est moins atténuée dans $a-La_{80}Au_{20}$ que ne l'indique le libre parcours moyen déduit des propriétés de transport.

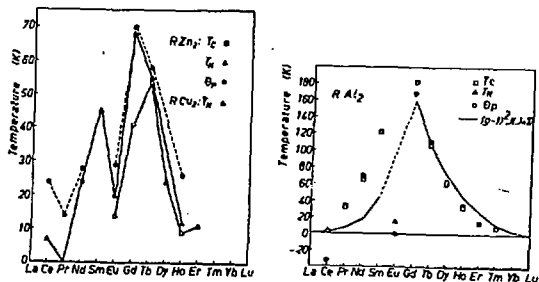


Fig.IV.1 - Températures d'ordre magnétique dans quelques composés cristallins intermétalliques de terres - rares [KIRCHMAYR et al 1979].

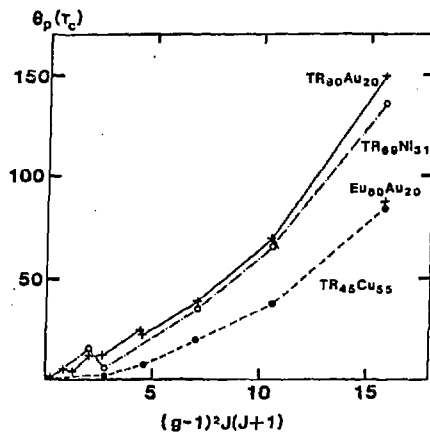


Fig.IV.2 - Températures d'ordre magnétique dans quelques alliages amorphes métalliques, en fonction du facteur de Gennes $(g - 1)^2 J(J + 1)$.

Certaines expériences permettent de vérifier l'importance des électrons 5d dans les mécanismes d'échange. Ainsi, les intermétalliques de Gd^{3+} ont des structures magnétiques et des températures d'ordre différentes de celles des composés correspondants d' Eu^{2+} [BUSCHOW 1979] (tableau IV.1). Ceci s'interprète par une augmentation de la densité d'état 5d, donc du couplage, pour les composés de gadolinium [Fig. IV.1 et 2]. Il faut néanmoins remarquer que le modèle RKKY s'applique mieux dans l'absolu aux composés d'euporium divalent, en raison du caractère essentiellement 6s de la bande conduction.

La théorie RKKY constitue en définitive une première approximation pour décrire les propriétés magnétiques d'alliages. Le caractère plus isotrope des amorphes implique une pseudo-surface de Fermi plus sphérique que pour les composés cristallins. L'amélioration de la théorie originelle nécessiterait soit des corrections empiriques incertaines soit des calculs élaborés de structure électronique, qui sont difficiles dans le cas des amorphes. C'est pourquoi les résultats sont discutés par référence à la théorie RKKY, dans la quasi-totalité des travaux.

IV.1.3. Températures d'ordre et phases magnétiques des intermétalliques cristallins et amorphes

Les données concernant les alliages amorphes de gadolinium sont assez nombreuses pour tenter de dégager une systématique. La situation des systèmes homologues d'euporium sera reconsidérée dans la conclusion de ce Chapitre (IV.5).

Les alliages amorphes concentrés en gadolinium avec des formateurs de verre non magnétiques (Al, Ga, Au, Cu, Rh, Pd, Ag, Ni, ...) sont ferromagnétiques ($110 \leq T_c \leq 160$ K). Toutefois, le moment spontané

	Eu	Gd	Structure cristalllographique
TR Al ₂	T _c = 13 K	T _c = 170 K	MgCu ₂ cubique
TR In ₃	T _N = 4,5 K	T _N = 45 K	AuCu ₃ cubique
TR Cu ₂	T _N = 14 K	T _N = 41 K	CeCu ₂
TR Zn	T _N = 23 K	T _c = 270 K	CaCl cubique
TR Zn ₂	T _N = 25 K	T _N = 68 K	CeCu ₂
TR Cd	T _N = 75 K	T _c = 260 K	CaCl
TR metal pur	T _N = 90.5 K (cc)	T _c = 293 K (hc)	

Tableau IV.1 - Temperature d'ordre de quelques composés cristallins intermétalliques de terres-rares S (TR = Gd³⁺, Eu²⁺).

Alliage amorphe	T _c (K)	μ (18 kOe) (μ _B /at)	Alliage cristallin	T _N , T _c (K)
Gd ₇₈ Al ₂₂	144	5.3	Gd ₂ Al	T _N = 44
Gd ₇₉ Ga ₂₁	129	6.2	Gd ₅ Ga ₃	T _N = 80
Gd ₆₉ Ni ₃₁	130	7.0	Gd ₃ Ni	T _N = 100
Gd ₇₀ Cu ₃₀	144	6.6	GdCu	T _N = 45
Gd ₈₂ Rh ₁₈	111	5.8	Gd ₃ Rh	T _N = 115
Gd ₇₆ Pd ₂₄	145	5.7	Gd ₂ Pd ₂	T _c = 335
Gd ₇₀ Ag ₃₀	160	-	GdAg	T _N = 145
Gd ₅₀ Ag ₅₀	120	-	GdAg	T _N = 145
Gd ₃₃ Al ₆₇	T _{SG} = 16		GdAl ₂	T _c = 170
Gd ₈₀ Au ₂₀	149	7.0	Gd ₂ Au	T _c = 161
Eu ₈₀ Au ₂₀	92	6.9	Eu	T _N = 90.5
Eu ₈₁ Ag ₁₉	70	3.8	Eu ₃ Ag ₂	T _N = 61
Eu ₄₆ Ag ₅₄	42	7.4	EuAg	T _N = 30

Tableau IV.2 - Temperature d'ordre de quelques composés cristallins et amorphes à base de terres-rares S.

moyen par atome de Gd^{3+} est systématiquement réduit (jusqu'à 20 %) par rapport à la valeur ionique de $7 \mu_B$ /atome. A l'exclusion d'un effet extrinsèque (oxydation, cristallisation partielle), une telle diminution peut s'expliquer soit par la réminiscence de couplages antiferromagnétiques introduisant de la frustration, soit par une certaine déviation de l'alignement des moments locaux par rapport à la direction de l'aimantation macroscopique. Ce dernier phénomène serait de nature localement "magnétocristalline"; en effet, tout comme dans certains composés cristallins ferromagnétiques, le moment 4f est bloqué suivant certaines directions, principalement à cause du couplage par les électrons 5d.

Il est remarquable que les composés cristallins correspondants sont souvent antiferromagnétiques, avec des températures de Néel comparables aux T_c des amorphes, voire plus basses [Tableau IV.2, BUSCHOW et al 1978]. A la lumière de ces résultats, on peut conclure que le désordre d'un amorphe favorise plutôt le ferromagnétisme par rapport à l'antiferromagnétisme, lequel est incompatible avec l'absence du réseau cristallin. Le système Gd-Al fait exception à cette règle; le cristal $GdAl_2$ est ferromagnétique ($T_c = 170$ K [BUSCHOW 1979]) alors que l'amorphe $Gd_{33}Al_{67}$ est un verre de spin ($T_{SG} = 16$ K) [MIZOGUCHI et al 1977, MALOZEMOFF et al 1983]. Des alliages ternaires de gadolinium, contenant 10 % de bore et de nickel, du gallium ou de l'aluminium, présenteraient aussi des propriétés de verres de spin réentrants à basse température [O'SHEA et al 1982].

La réduction de la portée de l'interaction RKKY ou (et) une augmentation de la densité d'état 5d au niveau de Fermi peuvent expliquer la tendance générale à l'augmentation des interactions ferromagnétiques dans les alliages amorphes de gadolinium.

IV.2. CONTRIBUTIONS AU CHAMP HYPERFIN DANS LES ALLIAGES AVEC DES
TERRES-RARES

Le champ hyperfin H au noyau d'une terre - rare se décompose en quatre contributions principales :

$$H = H_{orb} + H_c + H_{op} + H_N \quad (IV.4)$$

Le champ orbital H_{orb} est la partie dominante pour les ions non-S mais qui s'annule dans le cas des ions S (Eu^{2+} et Gd^{3+}). Le champ de coeur correspond à la polarisation des couches n s ($n \leq 5$) internes par le moment $4f^7$. H_c est estimé à -340 kOe (à saturation) pour Eu^{2+} et Gd^{3+} , de manière cohérente par des calculs théoriques et par des mesures. H_{op} et H_N représentent la polarisation des électrons de conduction (6s) par le moment de l'atome lui-même (H_{op}) et par celui des atomes voisins (H_N). Cette décomposition se justifie empiriquement par des expériences de dilution par un élément non magnétique qui maintient constante la concentration électronique (substitution de Eu par Ba, Ca, Sr ou de Gd par Y, La, Lu ...). $H(x)$ varie en principe linéairement avec la concentration x de l'élément non magnétique ce qui permet d'estimer $H_N = H(x=0) - H(x=1)$. H_{op} est alors déduit par différence avec H_c .

H_N , qui reflète la polarisation de spin dans la bande de conduction, peut être évalué par l'intermédiaire du champ hyperfin transféré sur un élément diamagnétique (Sn, Au, Al, Ir) [SHENOY et al 1970, SANCHEZ et al 1976] ou par des mesures de RMN du déplacement de Knight dans l'état paramagnétique [BARNES 1979]. La valeur et le signe du champ transféré H_{TR} sont reliés au nombre de voisins et à la structure magnétique. Dans le modèle RKKY, on peut évaluer H_{TR} pour une structure

magnétique périodique caractérisée par un vecteur d'onde q , en connaissant la constante de couplage hyperfin pour un électron s non apparié (voir IV.4b - eq.4). On obtient alors :

$$H_{TR} \propto H_N \propto J_{sf} \sum_j F(2 k_F r_{ij}) \cos q r_{ij} \quad (IV.5)$$

Pour un composé cristallin, dans lequel J_{sf} et q sont des quantités bien définies, on prévoit une proportionalité entre H_N et θ_p (eq. IV.3 et IV.5) (Fig. IV.3). L'extension de cette relation aux amorphes métalliques est discutable puisque la température d'ordre $\theta_p(T_c)$ est une quantité thermodynamique scalaire qui mesure le couplage du moment avec le milieu moyen. A l'opposé, H_N est une quantité locale vectorielle, qui provient d'une somme des polarisations $\vec{s}(r_{ij})$ créées par les spins voisins \vec{S}_j , projetés suivant la direction du champ hyperfin. La fonction de corrélation $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ intervient donc directement dans la valeur de H_N . Dans un amorphe ou un verre de spin, on peut prévoir qu'un léger défaut d'alignement des moments ($q r_{ij} \neq 0$ donc $\langle S_i \cdot S_j \rangle < |S_i| \cdot |S_j|$) risque de diminuer fortement H_N alors que θ_p serait moins affectée (Expérimentalement, on constate parfois une augmentation de θ_p c.f. Table IV.2). Il est donc vraisemblable que le rapport H_N/θ_p soit systématiquement inférieur dans les amorphes par comparaison aux cristallins ferromagnétiques correspondants, à compacité égale.

De surcroît, la grandeur de H_N dépend du nombre et de la distance des moments magnétiques voisins dans les composés cristallins. Par analogie, on s'attend donc à une distribution de H_N dans un alliage amorphe.

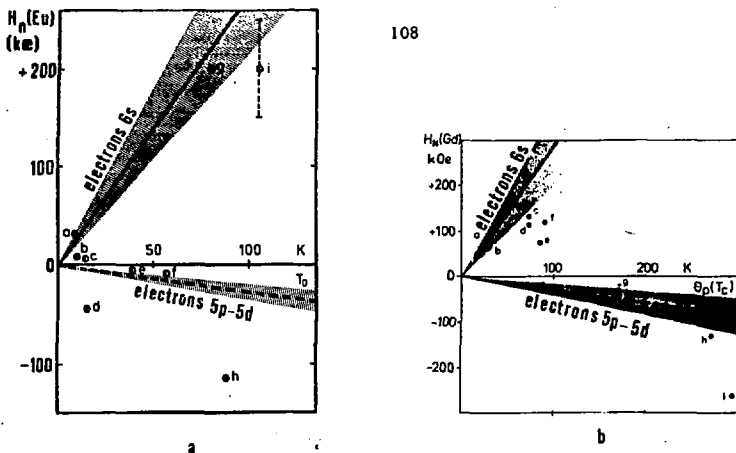


Fig.IV.3 - Relation entre le champ hyperfin transféré dû aux voisins H_N et la température d'ordre dans quelques composés d'euporium (a) et de gadolinium (b). [KROPP et al 1979 et DORMANN 1977].

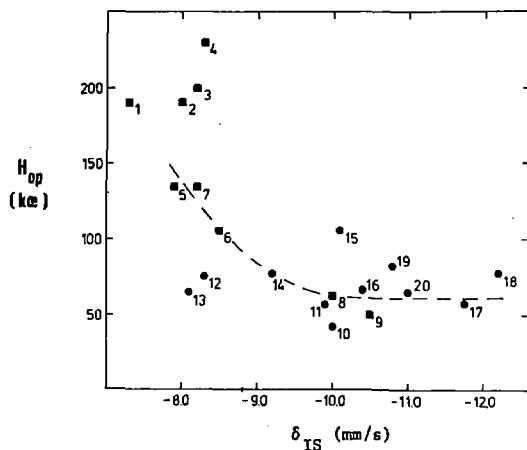


Fig.IV.4 - Relation entre la contribution d'autopolarisation H_{op} du champ hyperfin et le déplacement isomérique sur ^{151}Op dans des composés cristallins [Van STEENWIJK 1976].

Plusieurs auteurs [NOWIK et al 1973, Van STEENWIJK 1976] ont testé l'hypothèse d'une corrélation entre la densité de charge et la polarisation de spin des électrons 6s de conduction. Ce modèle implique une relation monotone entre le déplacement isomérique et la contribution H_{op} . Bien qu'une tendance soit constatée dans les alliages d'euporium la relation de proportionnalité entre ces deux quantités, prédite dans un modèle simple où J_{sf} est constant, est plutôt mal vérifiée (Fig. IV.4).

Cet ensemble de fait illustre bien la difficulté d'interprétation et, a fortiori, de prévision des diverses composantes du champ hyperfin sur les ions S. L'échec relatif des modèles simples est imputable, pour l'essentiel, aux contributions 5d à la bande de conduction et à l'échange. L'importance de celles-ci est clairement démontrée si l'on considère simplement les valeurs de H_{op} et H_N respectivement sur l'euporium et le gadolinium dans les composés correspondants. Elles diffèrent en effet en grandeur, voire même en signe.

Plus encore que les propriétés magnétiques moyennes, le champ hyperfin est donc une quantité très délicate à prévoir dans les composés cristallins. Aussi, dans le cas des amorphes métalliques faut-il se borner à des discussions qualitatives et à l'interprétation des variations relatives, en l'absence de modèles théoriques adaptés et aussi par manque de connaissances expérimentales systématiques.

IV.3. DIAGRAMMES DE PHASE MAGNETIQUE EN PRESENCE DE DISTRIBUTION DE L'ENERGIE D'ECHANGE : VERRE DE SPIN ET FERROMAGNETISME

IV.3.1. Généralités

Un désordre topologique peut entraîner sous certaines conditions une distribution de l'interaction d'échange (de largeur caractéristique ΔJ). Indépendamment du mécanisme précis de l'interaction (RKKY, super-échange, dipolaire), il existe une valeur critique de $\Delta J/J$ au-delà de laquelle des interactions ferro- ($J > 0$) et antiferro - magnétiques coexistent, donnant lieu à la frustration. Cette impossibilité de satisfaire simultanément toutes les interactions en passant par différents chemins de liaisons (frustration), entraîne un état magnétique fondamental très dégénéré, appelé verre de spin.

Avant d'aborder l'étude des amorphes magnétiques d'euporium, dans lesquels de tels phénomènes sont plausibles, il paraît utile de donner un aperçu rapide des propriétés des verres de spin.

IV.3.2. Situation expérimentale des verres de spin

Les verres de spin* sont connus dans des solides aussi divers que des alliages métalliques dilués (AuFe, CuMn), des composés métalliques ((Eu,Gd)S (La,Gd)Al₂, ...) ou semi-conducteurs ((Eu,Sr)S) des amorphes métalliques ((Fe,Mn)₈₀(PbAl)₂₀...) ou ionocovalents (verres Fe₂O₃-BaO-B₂O₃, ...). Leurs caractéristiques intrinsèques sont relativement bien cernées [pour une synthèse récente, voir par exemple JOFFRIN 1979, MYDOSH 1980, 1981].

* On distingue les verres de spin dilués (dans lesquels il existe des lois d'échelles consécutives à des interactions magnétiques RKKY en r_{ij}^{-3}) des micromagnétiques qui correspondent à une concentration élevée en i_j atomes magnétiques.

Le pic aigu (cusp) de la susceptibilité alternative en fonction de la température à T_{SG} est la signature la plus évidente d'une transition de type verre de spin. Toutefois, T_{SG} dépend légèrement du temps caractéristique τ de la mesure. Par ailleurs, des mesures très fines en champ faible (qq mOe) effectuées au moyen de SQUID (superconducting quantum interference detector) montrent une déviation à la loi de Curie-Weiss jusqu'à 5 fois T_{SG} [MORGOWNICK et al 1981, RAO et al 1963] qui prouvent l'existence de corrélations entre moments bien au-dessus de T_{SG} . Enfin, au-dessous de T_{SG} , les propriétés magnétiques dépendent de l'histoire thermomagnétique de l'échantillon (aimantation thermorémanente et rémanente isotherme). Cet ensemble de constatations expérimentales laisse suspecter que la transition ne soit pas d'un type normal du deuxième ordre.

La mesure des interactions hyperfines (spectroscopie Mössbauer, RMN, rotation de spin du muon) permet de sonder les effets de la transition sur les moments locaux. Une singularité au voisinage de T_{SG} prouve l'établissement d'un ordre magnétique stable à l'échelle du temps caractéristique τ de la mesure (respectivement 10^{-7} s, 10^{-4} s et 10^{-5} à 10^{-9} s pour les trois techniques). En spectroscopie Mössbauer (^{57}Fe , ^{151}Eu , ...), un élargissement de la raie se manifeste souvent légèrement au-dessus de T_{SG} ; celui-ci s'explique par des effets dynamiques (T_{SG} dépendant de τ). Cependant, une hétérogénéité (intrinsèque ?) de la transition peut aussi en être l'origine. A plus basse température, des spectres magnétiques complexes se développent : il a été démontré que dans (Eu,Gd)S, ceux-ci proviennent d'un phénomène de relaxation sphérique, sur une large gamme de température [LITTERST et al 1982].

Le temps de relaxation τ^M diminue quand la température augmente suivant une loi de Vogel - Fulscher :

$$\tau^M / \tau_0^M = \exp \left(\frac{E_a}{k_B (T - T_0)} \right) \quad (\text{IV.6})$$

τ_0^M est un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-8} s, E_a une énergie d'activation et T_0 la température de blocage des spins au temps infini.

Exceptés ces effets dynamiques, on attend aussi une anomalie de la contribution transférée au champ hyperfin. Celle-ci n'a toutefois jamais été clairement démontrée. La spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe permet aussi une analyse microscopique de la polarisation des moments sous l'effet d'un champ extérieur, par une analyse de l'intensité des raies (raies n°2 et n°5 par rapport aux autres) [LAUER et al 1982] et, éventuellement, par celle du champ hyperfin résultant [CHIEN et al 1981]. Une dépoliarisation progressive de l'aimantation sous champ appliqué se manifeste lors de la transition de verre de spin ré-entrant, par comparaison à l'état ferromagnétique.

La diffusion magnétique des neutrons permet de mesurer les corrélations entre spins dans l'espace et dans le temps (typiquement 10^{-12} s) par une analyse en fonction du vecteur d'onde et de l'énergie. Ces mesures prouvent l'existence de corrélations dynamiques entre les spins au-dessus de T_{SG} , avec un maximum à T_{SG} . L'analyse des effets quasi-élastiques permet de déterminer le spectre des fréquences de relaxation des nuages en fonction de la température [MURANI 1979, MEZEI 1983].

La contribution magnétique à la chaleur spécifique ne comporte aucune anomalie prononcée à T_{SG} . Toutefois, les corrélations à courte distance induisent un excès d'entropie déjà bien au-dessus de T_{SG} . De même la résistivité ne subit aucune discontinuité. Cependant d'autres propriétés de transport (effet Hall extraordinaire, atténuation acoustique) ont une singularité autour de T_{SG} .

En résumé, les expériences suggèrent plutôt l'existence d'un changement d'état à T_{SG} . Aux fluctuations spatiales importantes sont associés des effets dynamiques correspondant à un phénomène de ralentissement de la relaxation. Tant du point de vue expérimental que théorique, la transition verre de spin demeure un sujet vivement débattu.

IV.3.3. Modèles théoriques des verres de spin

La théorie thermodynamique initiale de Edwards - Anderson [1975] traite les spins de façon classique dans une approximation de champ moyen. Un paramètre d'ordre $q^{EA}(T, \tau)$ est défini comme la moyenne spatiale $\langle \rangle$ de la fonction d'autocorrélation au temps τ du spin \vec{S}_i :

$$q^{EA}(T, \tau) = \langle \vec{S}_i(T, 0) \cdot \vec{S}_i(T, \tau) \rangle \quad (IV.7)$$

Remarquons que q^{EA} qui est une fonction du temps τ n'est pas un paramètre d'ordre au sens d'une transition du 2ème ordre. La distribution de l'intégrale d'échange est supposée Gaussienne, de variance ΔJ . Diverses théories ont été dérivées de ce modèle initial [SHERRINGTON KIRKPATRICK 1975, THOULESS ANDERSON PALMER 1977 ...] suivant la portée et la nature des interactions, la dimensionnalité, le caractère classique ou quantique du spin. Les prédictions du modèle d'interaction à portée infinie de Sherrington et Kirkpatrick sont assez bien vérifiées expérimentalement (Fig. IV.5).

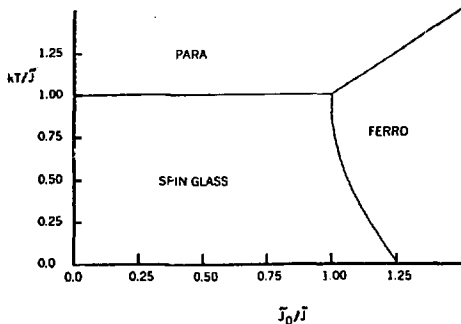


Fig.IV.5 - Diagramme de phase magnétique calculé dans un modèle d'interactions à portée infinie [SHERRINGTON-KIRKPATRICK 1975].

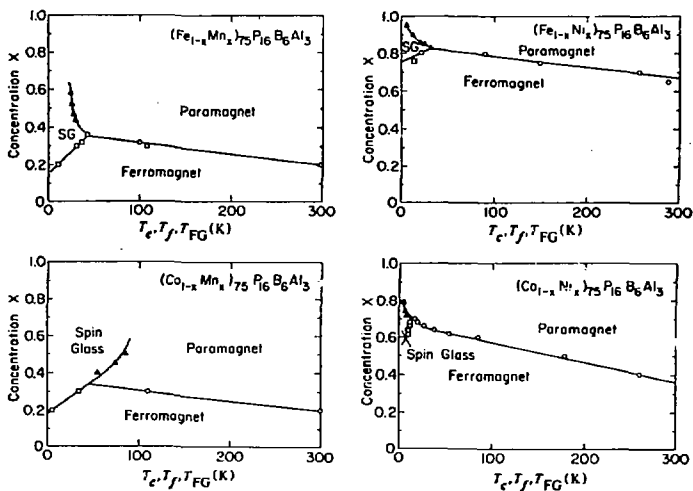


Fig.IV.6 - Exemples de diagrammes de phase magnétique dans des alliages amorphes [YESHURUN et al 1981].

Une approche dynamique, formellement équivalente au modèle de superparamagnétisme de grains fins de Néel (1949), a aussi été proposée. Par opposition au superparamagnétiques authentiques, les-verres de spin comporteraient des nuages magnétiques qui interagissent entre eux et dont la taille est susceptible d'évoluer en fonction de paramètres extérieurs (température, pression, champ appliqué ...). Les interactions se traduisent en particulier par le terme T_0 de la loi de Vogel Fulscher [SHTIKMAN et al 1981].

Le rôle exact de ces interactions entre nuages dans la transition de verre de spin ainsi que les liens entre les descriptions statique et dynamique restent encore à élucider.

Les prédictions théoriques sur les diagrammes de phase statique en fonction de $\Delta J/J$ sont bien vérifiées qualitativement (Fig. IV.6). Bien que le paramètre $\Delta J/J$ ne puisse être varié à volonté expérimentalement, on peut réaliser une distribution de J en alliant deux composés isostructuraux, l'un ferromagnétique, l'autre antiferromagnétique ou paramagnétique (p. ex. GdS et EuS). Les amorphes comme $(\text{Fe, Mn})_{80}(\text{PbAl})_{20}$ sont particulièrement adaptés à l'étude des diagrammes de phase par leur caractère homogène et isotrope.

IV.3.4. Intérêt de l'étude d'amorphes métalliques de terres-rares S

Dans ce cadre vaste et complexe du magnétisme des systèmes désordonnés, les amorphes d'euporium méritent l'attention à plusieurs titres : i) le magnétisme d'origine 4f correspond bien à l'hypothèse simplificatrice de moments localisés faite dans la plupart des modèles

théoriques. ii) le caractère prédominant s des électrons de conduction (dans Eu-Zn, Mg, Cd) et le caractère bien isotrope des amorphes, sont susceptibles de mieux correspondre à une description du type RKKY des interactions magnétiques indirectes. iii) L'euporium est pratiquement le seul ion S sur lequel le champ hyperfin peut être mesuré jusqu'à assez haute température. iiiii) L'étude du magnétisme d'alliages amorphes comprenant des ions S est un préliminaire à celle des amorphes avec des ions non- S .

Les propriétés magnétiques de ces systèmes ont été explorées en combinant des mesures moyennes de susceptibilité et d'aimantation en fonction de la température et du champ extérieur ainsi que des expériences de spectroscopie Mössbauer sur la terre-rare (Eu^{2+} , Gd^{3+}) et sur l'or.

Les résultats expérimentaux sont réunis dans les trois articles suivants : le premier (IV.4a) introduit les propriétés de l'alliage amorphe $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$. Dans une deuxième étape (IV.4b) les alliages $\text{TR}_{80}\text{Au}_{20}$ ($\text{TR} = \text{Eu}^{2+}$, Gd^{3+}) sont examinés plus en profondeur. Enfin les alliages d'euporium avec un métal simple (Al) et divalent (Mg, Zn, Cd) sont abordés (IV.4c). Les conclusions sont exposées au dernier paragraphe (IV.5).

ELECTRONIC, MAGNETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ ALLOYS FROM HYPERFINE INTERACTIONS AT EUROPIUM

J.M. Friedt, M. Maurer, J.P. Sanchez, A. Berrada*, A. Qachaou*, P. Panissod* and J. Durand*

Centre de Recherches Nucléaires, 67037 Strasbourg Cedex, France

*L M S E S, 4, rue Blaise Pascal, U L P 67000 Strasbourg, France.

Abstract. - Amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ has been investigated by means of Mössbauer spectroscopy and NMR at ^{151}Eu . A large electric field gradient (EFG) is detected. The EFG and isomer shift at Eu^{2+} ions reveal unusually large temperature dependences between 4.2 and 245 K. This feature is tentatively attributed to tunneling states, typical of amorphous materials. All the results are consistent with a strong structural short range order. The alloy orders aparamagnetically below $T_c \approx 85$ K. The spontaneous magnetization, the hyperfine field distribution and the reduced magnetization temperature dependence are consistently discussed in terms of distributions of moments directions and of exchange interactions.

INTRODUCTION

Electronic and magnetic properties of amorphous alloys are closely connected with the structural and chemical short range order [1, 2]. Therefore, combined macroscopic (magnetization measurements [3]) and microscopic (Mössbauer spectroscopy and NMR) investigations are powerful tools for understanding the magnetic properties. The series of $\alpha\text{-RE}_{80}\text{Au}_{20}$ alloys is particularly attractive because magnetic properties and crystal field effects vary with RE element, whereas one expects the structural short range order to be roughly constant on the basis of the strong similarities between RE - Au phase diagrams [4]. In these $\alpha\text{-RE}_{80}\text{Au}_{20}$ alloys, only the RE atoms carry a magnetic moment, while the Au atoms are non-magnetic. The present paper is devoted to the study of $\alpha\text{-Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ which is an exemplary system in view of the following features: a) Eu is divalent; thus, anisotropy and crystal field are negligible b) Eu nuclei are suitable for both Mössbauer and NMR spectroscopies c) this amorphous material is magnetically ordered.

EXPERIMENTAL RESULTS

Bulk magnetization measurements were previously reported [3]. A Curie temperature of $T_c = 85 \pm 5$ K was determined, consistently from AC-susceptibility and from Arrott plots. The saturation moment per Eu^{2+} atom ($6.7 \pm 0.15 \mu_B$) is slightly reduced with respect to the theoretical value. The temperature dependence of the reduced sponta-

neous magnetization $M(T)/M_B$ is significantly flattened as compared to the $S = 7/2$ Brillouin behavior (fig. 1).

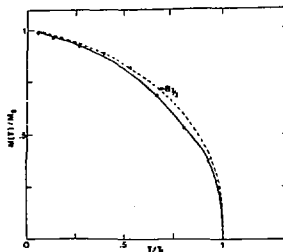


Fig. 1 : Temperature dependence of magnetization of $\alpha\text{-Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ (circles) normalized to the spontaneous saturation magnetization, compared to Brillouin function (dashed line). The solid line corresponds to a calculation with α_i and J_{ij} distributions.

^{151}Eu Mössbauer spectroscopy confirms the ordering temperature: indeed, the paramagnetic absorption spectra broaden suddenly below 92 ± 5 K. Above this temperature, spectra are satisfactorily fitted assuming single values for both isomer shift δ_{IS} and quadrupole interaction e^2qQ (Table I, fig. 2). In the fits, the linewidth was constrained to 2.7 mm/s. Fits are insensitive to an EFG asymmetry parameter and attempts of including distributions of either δ_{IS} or (and) e^2qQ were unsatisfactory.

The value of e^2qQ is unusually large for the Eu^{2+} configuration in an intermetallic [5] and the positive sign is unambiguous. Both δ_{IS} and e^2qQ display very large reversible temperature dependences (Table 1).

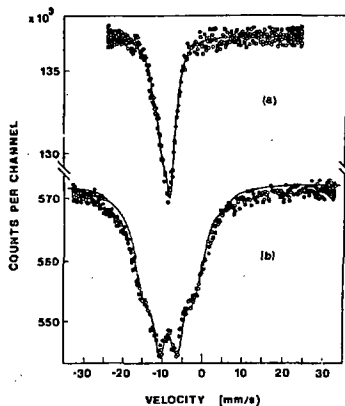


Fig. 2 : ^{151}Eu Mössbauer spectra of $a\text{-Eu}_{10}\text{Au}_{20}$ at 185 (a) and 4.2 K (b). Fits are represented by solid lines.

T K	δ_{IS} mm/s vs Sm_2O_3 at 300 K	e^2qQ MHz (1 mm/s = 17.4 MHz)
245	-10.0 (2)	+315 (6)
185	-9.6 (1)	+278 (4)
100	-9.3 (1)	+261 (4)
4.2	-8.3 (2)	+270 (constrained)

Table 1 : ^{151}Eu Mössbauer hyperfine parameters. Errors on last figure in parentheses.

In the ordered state ($T < T_c$), the Mössbauer absorption function is satisfactorily simulated assuming : a) a single δ_{IS} value, b) a value of +16 mm/s for e^2qQ (consistent with paramagnetic Mössbauer and low temperature NMR results), c) a broad asymmetric distribution of modulus of the hyperfine field H_{hf} d) an independent spherical distribution of the polar angle between EFG and H_{hf} axes. The best distribution for H_{hf} ($P(H_{\text{hf}})$) corresponds to a convolution of a narrow gaussian with a truncated parabola (fig. 3). The deduced first and second moments of the distribution are respectively 157 kOe and 1800 kOe^2 .

Notice that the temperature dependence of the average H_{hf} follows the reduced magnetization.

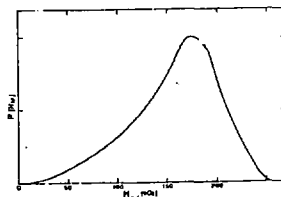


Fig. 3 : Hyperfine field distribution (arbitrary unit) at ^{151}Eu in $a\text{-Eu}_{10}\text{Au}_{20}$ at 4.2 K.

Spin echo NMR measurements were carried out at 1.4 K on same samples. The frequency corrected spectrum arises mainly from ^{151}Eu nuclei (fig. 4). Signals corresponding to the ^{153}Eu and ^{197}Au isotopes are possibly detected on the low frequency side. H_{hf} and e^2qQ values of $160 \pm 5 \text{ kOe}$ and $330 \pm 70 \text{ MHz}$ are deduced from numerical analysis of the high frequency spectral side (^{151}Eu). Owing to the large quadrupole interaction, the perturbation treatment used here is of limited validity; this explains the large unaccuracy in the determination of e^2qQ . In any case, the agreement between the NMR and Mössbauer hyperfine parameters is very satisfactory and gives confidence in the independently concluded results.

DISCUSSION

The unique values (or narrow distributions) measured for both δ_{IS} and e^2qQ indicate that fluctuations of local (chemical) environment of Eu atoms are small. Indeed, the hyperfine parameters of Eu in crystalline compounds are known to depend significantly on the number and the nature of neighbors [5-6].

The large EFG arises from charge disturbances caused by the asymmetry of the nearest neighbors atomic surrounding since Eu^{2+} is an orbital S state ion. Referring to the structural studies on $a\text{-La}_{80}\text{Au}_{20}$ [7], each Eu atom has on average 8 Eu and 3 Au atoms as nearest neighbors. The EFG axes are likely to be randomly distributed with respect to any macroscopic axis.

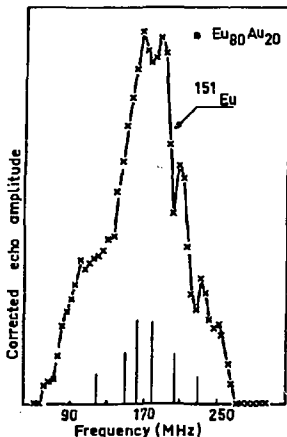


Fig. 4 : Spin echo NMR spectrum of $a\text{-Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ at 1.4 K. The bar diagram represents the computed resonance lines or cut-off frequencies.

The temperature dependence of δ_{IS} (-1.7 mm/s) between 4.2 and 245 K is unusually large (Table 1). It exceeds by an order of magnitude the second order Doppler shift (-6.6×10^{-2} mm/s from 4.2 to 245 K). The hypothesis of an Eu fluctuating valence is ruled out by the sign of the temperature dependence of δ_{IS} . This indicates a decreasing electron density at increasing temperature, whereas thermal excitation of an Eu^{3+} state would induce an effect of opposite sign. Also, photoemission measurements [8] at 300 K confirm a pure Eu^{2+} valence and the effective paramagnetic moment from the Curie-Weiss law is $8.2 \pm 0.2 \mu_B/\text{at}$, which is close to the Eu^{2+} ionic value ($7.94 \mu_B/\text{at}$). The anomalous behaviour of δ_{IS} cannot either be accounted for by thermal expansion. Indeed, by reference to crystalline Eu systems, the volume expansion over this range of temperature should be roughly 15 % in order to account for the observed change of δ_{IS} [9].

We suggest tentatively that the anomalous thermal dependences of δ_{IS} and e^2qQ might be a specific consequence of the amorphous structure. Some properties of covalent glasses and of metallic amorphous systems (e.g. sound velocity, ultrasonic

attenuation) have been explained in the frame of a two-levels-systems (TLS) model [10-13]. In the TLS, the elastic potential curve versus generalized coordinates of atoms presents several minima. Thus, inequivalent atomic positions can be occupied through a dynamic thermal process. Assuming that these inequivalent positions have slightly different structural environments, and therefore different δ_{IS} and e^2qQ values, it is expected that the time-averaged δ_{IS} and e^2qQ measured by Mössbauer spectroscopy may shift with changing temperature.

The saturation moment at 4.2 K, as obtained from an $1/H$ extrapolation, is $6.7 \pm 0.15 \mu_B/\text{Eu}$ at. This rather low value for a $4f^7$ configuration can be interpreted as a result of misalignment of moments (asperomagnetism). The computation of the cone angle requires the knowledge of the saturation moment in case of perfect spin alignment. The moment of Gd^{3+} is known to be $7.55 \mu_B/\text{at}$, which is interpreted as the sum of the $4f^7$ contribution ($7 \mu_B$) and of the $5d^1 6s^2$ conduction electrons contributions ($0.55 \mu_B$). A comparison of the 4.2 K high field isotherm curves of $a\text{-Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ and $a\text{-Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ shows that the moment of Gd exceeds by $0.15 \pm 0.05 \mu_B$ the one of Eu, under the reasonable assumption of identical magnetic structures. This difference originates from different conduction electron polarizations. Thus, Eu atoms should carry a moment of $7.3 \mu_B$. Consequently, the lowering of the macroscopic Eu moment by asperomagnetism is $0.6 \pm 0.1 \mu_B/\text{at}$.

The whole of the present magnetization and hyperfine field distributions can well be accounted for assuming such an asperomagnetic order [2]. At low temperature, spin directions are not collinear, owing to structural disorder which induces canting of the local easy axes of magnetization. However, this anisotropy is weak because Eu^{2+} is an S-state ion. Let α_i be the angle between the spin \vec{S}_i and the reference axis defined by the macroscopic magnetization direction, and let J_{ij} be the exchange interaction between \vec{S}_i and \vec{S}_j ; the Heisenberg Hamiltonian expresses as :

$$K = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \cos(\alpha_i - \alpha_j) \quad (1)$$

The reduction of saturation moment per Eu^{2+} atom is understood assuming a gaussian distribution of

α_i with a FWHM equal to 60° . The 6s net density being constant, it is reasonable to assume that J_{ij} has a narrow (gaussian) distribution around the mean value.

The hyperfine field at Eu nuclei arises from three main contributions :

$$H_{hf} = H_{cp} + H_{op} + H_n \quad (2)$$

H_{cp} is the core polarization, which reflects the susceptibility of the inner shells via intra-atomic exchange with the localized moment. H_{op} is the ion's own polarization of the 6s electrons. According to Nowik et al [14], the 6s polarization is proportional to the 6s net density and thus, a monotonic correlation between H_{op} and δ_{IS} is observed. In this picture, if the H_{hf} distribution would only arise from H_{op} , the δ_{IS} distribution should be several mm/s wide. This is not experimentally observed. Therefore, we conclude that, in a-Eu₈₀Au₂₀, both H_{op} and H_{cp} are roughly constant. H_n is the contribution of the neighbors to H_{hf} at the central site. The H_{hf} distribution must arise from this term. Under the assumption that the H_{hf} distribution reflects the distribution of exchange field, the Mössbauer $P(H_{hf})$ (which is also consistent with NMR data) is interpreted as resulting from both α_i and J_{ij} distributions. The gaussian distribution of α_i leads to an exchange field distribution of truncated parabolic shape. The gaussian J_{ij} distribution (FWHM = 25 X) is narrow, in relation with the well defined δ_{IS} . Assuming that α_i and J_{ij} are independent variables, $P(H_{hf})$ will be given by a convolution of these two distributions. Since long range magnetic interactions are dominant (T_c is well defined), we have computed the reduced saturation magnetization versus T/T_c in a mean field approximation taking both α_i and J_{ij} distributions into account. The agreement with experimental data is indeed satisfactory (fig. 1). A Mössbauer investigation of the thermal variation of the width of $P(H_{hf})$ is impracticable because of fitting ambiguities above 40 K. Such data would have allowed to confirm that the main part of the magnetic coupling has long range character [15].

CONCLUSION

The magnetic properties of a-Eu₈₀Au₂₀ are consistently depicted assuming a narrow distribution

of exchange interaction between the localized moments, which are asperomagnetically ordered at low temperature. These magnetic properties, the unique value of the isomer shift and of the quadrupole interaction for all the Eu²⁺ atoms confirm that there is a strong short range order. The isomer shift and the quadrupole interaction display anomalously large reversible temperature dependences, which are tentatively described in terms of a two-levels model, characteristic of amorphous states. Mössbauer spectroscopy experiments at both rare earth and gold atoms in other a-RE₈₀Au₂₀ are in progress. These combined studies should provide detailed information with respect to magnetic order, short-range order and crystal field effects in such amorphous intermetallics.

References

1. R.W. COCHRANE, R. HARRIS and M.J. ZUCKERMANN, Physics Reports 48, 1 (1978)
2. J.M.D. COEY, J. Appl. Phys. 49, 1646 (1978)
3. A. BERRADA, J. DURAND, N. HASSANAIN and B. LOEGEL, J. Appl. Phys. 50, 7621 (1979)
4. W.G. MOFFATT, The Handbook of Binary Phase Diagrams, General Electric Cop. Vol.1 (1978)
5. K.H.J. BUSCHOW, Rep. Prog. Phys. 42, 1373 (1979)
6. F.J. Van STEENWIJK and K.H.J. BUSCHOW, Physica 85B, 327 (1977)
7. J. LOGAN, Scripta. Met. 9, 379 (1975)
8. A. BERRADA, G. KRILL, N. HASSANAIN and J. DURAND (to be published)
9. C.H. KALVIUS, U.F. KLEIN and G. WORTHMANN, J. Physique Colloques 35, C6, 139 (1974)
10. P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN and C.M. VARMA, Philos. Mag. 25, 1 (1972)
11. W.A. PHILLIPS, J. Low. Temp. Phys. 7, 351 (1972)
12. M. BANVILLE and R. HARRIS, Phys. Rev. Letters 44, 1136 (1980) and ref. therein
13. J.L. BLAKE, Bull. Am. Phys. Soc. 25, 195 (1980)
E. SIEGEL, Bull. Am. Phys. Soc. 25, 243 (1980)
14. I. NGWIK, B.D. DUNLAP and J.H. WERNICK, Phys. Rev. B8, 238 (1973)
15. J. BALOGH, I. VINCEZ, Sol. Stat. Com. 25, 695 (1978)

Mössbauer investigations of amorphous $\text{RE}_{80}\text{Au}_{20}$ alloys (RE = Eu^{2+} , Gd^{3+})

J M Friedt†, M Maurer†, J P Sanchez† and J Durand‡

† Centre de Recherches Nucléaires, 67037 Strasbourg Cedex, France

‡ Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides, Rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg Cedex, France

Received 26 May 1981, in final form 12 October 1981

Abstract. Amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Eu}_{80}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ alloys have been investigated by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy over a range of temperatures (1.5 to 245 K) and by ^{153}Gd and ^{197}Au Mössbauer spectroscopy at 4.2 K (ordered state). In all cases, electric-field gradients (efg) have a well defined sign; neither isomer shifts nor efg present significant distributions. This indicates strict compositional and structural short-range order around both rare-earth and Au atoms.

Previous magnetisation measurements have revealed dominant ferromagnetic interactions with a small reduction of the spontaneous moment due to asperomagnetism. Consistent with the absence of single-ion anisotropy and with the amorphous arrangement, the principal direction of the efg tensor is random with respect to the hyperfine field at all atomic components. The distribution of the Eu^{2+} and Gd^{3+} magnetic hyperfine field is interpreted in terms of anisotropic conduction electron polarisation, correlated with spin misalignment at these sites, since the transferred field at Au presents no distribution.

An anomalously large temperature dependence is observed for the ^{151}Eu isomer shift in both $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Eu}_{80}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$; it is tentatively attributed to unusual local elastic properties characteristic of the amorphous state.

1. Introduction

The relationship between the magnetic properties of amorphous alloys and their atomic scale structure has been demonstrated by combining macroscopic and microscopic investigations (Durand 1980, Friedt *et al* 1980, Panissod *et al* 1980). The amorphous rare-earth alloys, and in particular the series of $\text{RE}_{80}\text{Au}_{20}$ amorphous alloys, are attractive in several respects: they permit a study of the competing influences of exchange interaction and single-ion anisotropy by changing the rare-earth element (Berrada *et al* 1979). Also, such alloys with noble metals may be regarded as model cases for amorphous magnetism since gold is non-magnetic; extrapolation of the results offers a possibility of evaluating the properties of a hypothetical pure amorphous rare-earth metal. This paper concentrates on such metallic glasses with the rare earth being an S state magnetic ion (Eu^{2+} , Gd^{3+}). These amorphous alloys have been investigated by measuring the hyperfine interactions at both the magnetic and non-magnetic components from ^{151}Eu , ^{153}Gd and ^{197}Au Mössbauer spectroscopies respectively. Since orbital contributions to the electric-field gradient (efg) at the

rare-earth atoms are negligible in the case of S state ions, these nuclei are merely sensitive to the local atomic environment rather than to the atom's own electrons.

From our results we infer that significant chemical and structural short-range order is present at both the Au and rare-earth sites. The Mössbauer data in combination with macroscopic magnetic measurements are consistent with a narrow distribution of exchange interactions and asperomagnetic order. An anomalously large and reversible temperature dependence is measured for both the ^{151}Eu isomer shift (δ_{IS}) and the EFG. Although this behaviour is not fully understood, it is thought to be specific to the amorphous state and to be related to a large structural relaxation.

2. Experimental procedure

The $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ and $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ amorphous alloys were prepared by melt-quenching using the 'piston and anvil' technique under an inert atmosphere of Ar or He (Poon and Durand 1977). The samples were checked by x-ray scanning with a Siemens diffractometer (Mo $K\alpha$ or Cr $K\alpha$ at 0.711 and 2.29 Å respectively). Crystallisation of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ has been investigated by DTA under an argon atmosphere. A sharp exothermic peak occurs at about 310 °C; this is attributed to the crystallisation and simultaneous oxidation of the sample (elemental Eu, which is probably one of the crystallisation products, is known to be highly reducing). The ^{151}Eu Mössbauer measurements were performed over a range of temperature from 1.5 to 245 K against a $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ source. Owing to the high-energy transition of both the ^{155}Gd (86.55 keV) and ^{197}Au (77.35 keV) Mössbauer resonances, these experiments were restricted to liquid-helium temperature. The ^{155}Gd resonance was investigated using a source of ^{155}Eu in SmPd_3 obtained by neutron irradiation of natural SmPd_3 †. The ^{197}Au Mössbauer source was a 700 mg foil of natural platinum which was neutron activated for 8 h in a flux of $10^{12}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. Thin absorbers containing typically 10 mg cm^{-2} of natural Eu, 170 mg cm^{-2} of natural Gd and 50 mg cm^{-2} of Au were used for the respective resonances in order to minimise intensity saturation effects.

The Mössbauer spectra were computer analysed for the hyperfine interaction parameters and their possible distributions by considering the full matrices of the appropriate Hamiltonians for non-collinear magnetic and quadrupole interactions. The effect of the distribution of the angle between the principal axes of the hyperfine field and the EFG tensor was treated numerically by summing appropriately weighted spectral contributions corresponding to the different angles. The nuclear moments were selected according to Stevens and Dunlap (1976). In the case of ^{155}Gd an interference term in the absorption cross section, $\zeta = 0.0275$, was taken into account in describing the resonance shape (Tomala *et al* 1977). Also, an M1-E2 radiation multipolarity mixing, $\delta^2 = 0.124$, of the 77.35 keV γ radiation of ^{197}Au was included in the calculation of the intensities of the hyperfine transitions (Prosser *et al* 1975).

† The Mössbauer spectra of ^{155}Gd in $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ were recorded at the Institute of Nuclear Physics, Cracow Poland. We thank K Tomala for his collaboration.

Mössbauer investigations of amorphous $RE_{80}Au_{20}$ alloys3. Results from the ^{151}Eu and ^{155}Gd resonance measurements

The ^{151}Eu Mössbauer spectra of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, measured in the paramagnetic phase ($T \geq 92$ K), reveal an asymmetric pattern which is consistently represented with a single set of hyperfine interaction parameters (see figure 1(a) and table 1). It should be noted that the positive sign of the quadrupole coupling constant (e^2q_zQ) and the nearly vanishing asymmetry parameter ($\eta = 0.1 \pm 0.1$) of the EFG tensor are unambiguously determined from the lineshape. The linewidth of the spectral components was constrained in the data analysis to a value of 2.7 mm s^{-1} (consistent with the experimental linewidth obtained previously for the same source against a cubic absorber of

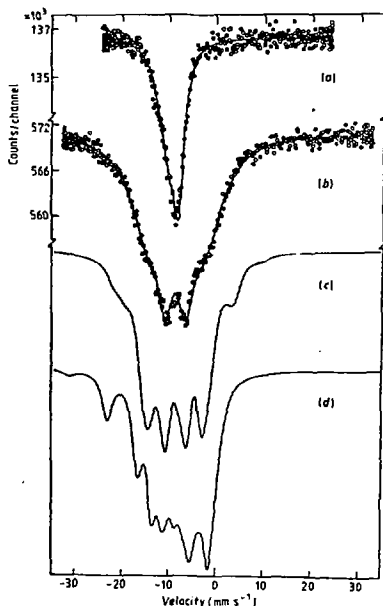


Figure 1. ^{151}Eu Mössbauer spectra in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ (a) in the paramagnetic phase at 185 K and (b) in the magnetic state at 4.2 K. The full curves correspond to computer fits as described in the text. For comparison, we show spectra calculated with the same hyperfine parameters as (b): (c) with only a spherical distribution of the orientation of the H_{hf} and EFG axes and no distribution of the modulus of H_{hf} ; (d) with the H_{hf} and EFG axes parallel.

J M Friedt et al

Table 1. ^{151}Eu δ_{IS} and quadrupole coupling constant in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ as a function of temperature.

T (K)	$\delta_{\text{IS}}^{\dagger}$ (mm s^{-1})	$e^2q_zQ^{\ddagger}$ (mm s^{-1})
4.2	-8.6 ± 0.1	§
100	-9.25 ± 0.05	$+15.5 \pm 0.6$
180	-9.57 ± 0.05	$+16.1 \pm 0.6$
245	-9.90 ± 0.1	$+17.8 \pm 0.6$

\dagger Measured with respect to Sm_2O_3 at 300 K.

\ddagger In all cases, η is fitted to 0.1 ± 0.1 .

§ e^2q_zQ is constrained to $+16 \text{ mm s}^{-1}$; $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ and the FWHM of the H_{hf} Lorentzian distribution function are respectively fitted to 160 kOe and 80 kOe.

EuPd by Meyer *et al* (1975)). The paramagnetic data of the ternary amorphous alloy $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ are close to those observed for $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ (table 2). Although a narrow distribution function of both the δ_{IS} and the quadrupole coupling constant cannot be definitely ruled out, there is no experimental argument supporting such a hypothesis. Moreover, the agreement of the measured quadrupole interaction in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ with the value obtained independently from nuclear magnetic resonance (NMR) by Friedt *et al* (1980) on the same sample gives confidence in the data analysis.

The thermal evolution of the shape of the ^{151}Eu Mössbauer spectra of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ reveals the onset of magnetic order at 90 ± 5 K, in agreement with $T_c = 85$ K deduced from isothermal magnetisation curves (Berrada *et al* 1979). The low-temperature Mössbauer data (4.2 K) cannot be analysed in terms of a single set of hyperfine interaction parameters; a distribution function of these is obviously indicated by the shape of the spectrum in comparison with systematic calculations for unique values of the hyperfine parameters.

A very satisfactory fit is achieved using a model which is consistent with the paramagnetic phase parameters (figure 1(b)); (i) the quadrupole coupling constant is constrained to the value of $+16 \text{ mm s}^{-1}$; (ii) a spherical distribution is assumed for the polar angle θ between the EFG and hyperfine field (H_{hf}) axes, independent of the modulus of H_{hf} ; (iii) several distribution functions of the modulus of H_{hf} have been tested. The first moment $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ and the full width at half maximum (FWHM) of the

Table 2. ^{151}Eu δ_{IS} and quadrupole coupling constant in amorphous $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ as a function of temperature.

T (K)	$\delta_{\text{IS}}^{\dagger}$ (mm s^{-1})	$e^2q_zQ^{\ddagger}$ (mm s^{-1})
4.2	8.8 ± 0.1	§
77	-9.3 ± 0.1	$+15.0 \pm 0.6$
140	-9.8 ± 0.1	$+17.4 \pm 0.6$
200	-10.25 ± 0.1	$+17.5 \pm 0.8$

\dagger Measured with respect to Sm_2O_3 at 300 K.

\ddagger In all cases, η is fitted to 0.1 ± 0.1 .

§ e^2q_zQ is constrained to $+16 \text{ mm s}^{-1}$; $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ and the FWHM of the Lorentzian distribution function are respectively fitted to 175 and 50 kOe.

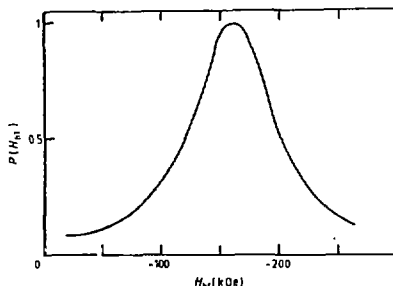
Mössbauer investigations of amorphous RE₈₀Au₂₀ alloys

Figure 2. Distribution of the ^{151}Eu hyperfine field in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ at 4.2 K.

distribution functions are found to be roughly independent of the specific probability function and equal to 160 kOe and 80 kOe respectively. A Gaussian function is not quite sharp enough to represent the experimental data, while a pure Lorentzian shape or a slightly asymmetric one provide the best fits (figure 2). This type of sharp distribution function also agrees with NMR results which revealed well defined quadrupole cut-offs (Friedt *et al* 1980). It is noteworthy that magnetic ^{151}Eu data are best represented with a single isomer shift, consistent with the paramagnetic results; however, the error on δ_{IS} is larger in the ordered state, depending on the computer analysis. No improvement of the fit is achieved by including a δ_{IS} distribution using, for instance, the correlation between δ_{IS} and H_{hf} suggested by Nowik *et al* (1973). Magnetic spectra at 30 K and 60 K are also well represented by using the above analysis and by scaling $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ with the spontaneous magnetic moment given by Friedt *et al* (1980).

As an illustration for the validity of the fitting procedure, we present in figures 1(c) and (d) spectral shapes calculated by dropping some of the assumptions of the above calculation. Keeping all the other parameters constant, the ^{151}Eu spectrum is calculated with the following modifications: (i) fixing the distribution of H_{hf} to zero width (figure 1(c)); (ii) constraining the principal axes of the EFG and of the H_{hf} to be parallel (figure 1(d)). A visual comparison of these spectra with the measured one already indicates the distribution in the modulus of H_{hf} and in the angle between the H_{hf} and EFG axes.

The ^{151}Eu Mössbauer data in the magnetic state of $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ (4.2 K) are best analysed within the framework of the model used for $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$. $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ increases to 175 kOe (as compared with 160 kOe measured in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$) while the FWHM of the hyperfine field distribution is significantly reduced (table 2).

The ^{155}Gd Mössbauer experiments were performed only at 4.2 K, i.e. in the ordered phase of $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ ($T_c = 149$ K, Poon and Durand 1977). The absorption spectrum shown in figure 3(a) presents a very broad resonance without sharp structure.

A systematic investigation of the spectral shape dependence of the ^{155}Gd resonance on the quadrupole and magnetic hyperfine parameters reveals that the experimental spectra can be represented only by invoking an angular distribution between

J M Friedt et al

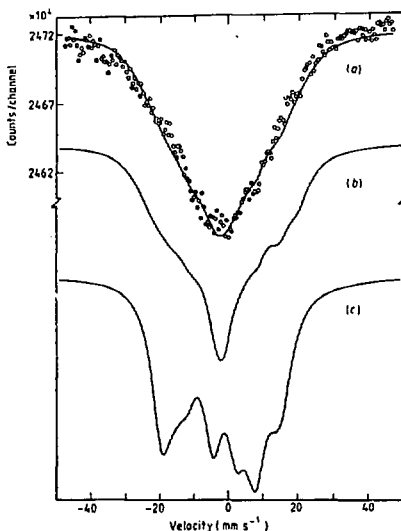


Figure 3. (a) ^{152}Gd spectrum in $\text{Gd}_{90}\text{Au}_{10}$ at 4.2 K; the full curve represents a computer fit with $H_{hf} = 260$ kOe, a Lorentzian distribution on H_{hf} of FWHM of 60 kOe, $e^2qQ = 4.6$ mm s^{-1} , $\eta = 0$, $\delta_B = -0.23$ mm s^{-1} and random orientation between the H_{hf} and EFG axes. The calculated curves below correspond to the same hyperfine parameters; in (b) there is no distribution on the modulus of H_{hf} , and in (c) the EFG and H_{hf} axes are parallel.

the EFG and H_{hf} principal axes. As for the ^{151}Eu spectra, this distribution was assumed to be isotropic. Because of the poor spectral resolution it is impossible to deduce a unique set of best values for H_{hf} and eq_q . Rather, one obtains a family of possible pairs for these parameters providing good fits. A distribution in modulus of either one of the parameters is indicated by the fitting tests. Consequently, the spectra were analysed for the quadrupole interaction and δ_B by changing step by step the average hyperfine field value and FWHM of its Lorentzian distribution, always assuming the angular distribution to be isotropic. The resonance width was constrained to the experimental value of 0.66 mm s^{-1} as determined from resolved crystalline material spectra by K Tomala†. Satisfactory fits are consistently achieved for average H_{hf} values in the range 250–390 kOe, with respective FWHM for the Lorentzian distribution

† The value of 0.66 mm s^{-1} was estimated assuming a natural FWHM for the absorber ($\Gamma_a = 0.25$ mm s^{-1}) and a source FWHM of 0.41 mm s^{-1} (K. Tomala 1980, private communication).

Mössbauer investigations of amorphous RE₈₀Au₂₀ alloys

in the range 60-90 kOe and $e^2q_zQ = +(4.60-4.71) \text{ mm s}^{-1}$. The isomer shift against the SmPd_3 source is $-0.23 \pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$. Figure 3(a) represents a fit with $\langle H_{\text{hf}} \rangle = 260 \text{ kOe}$, FWHM of the Lorentzian distribution of 60 kOe and $e^2q_zQ = +4.60 \text{ mm s}^{-1}$. For comparison, we also show calculated ^{152}Gd spectra assuming the absence of distribution of the modulus of H_{hf} (figure 3(b)) and the absence of angular distribution between the EFG and H_{hf} principal axes (figure 3(c)) (the two systems of principal axes are taken to be parallel).

In connection with the common difficulty of proper characterisation of amorphous alloys, it is of interest to notice that the ^{151}Eu Mössbauer data of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ rule out a significant (more than 10 at%) contamination of the samples by Eu metal or by Eu^{3+} , for example, in the form of oxide. The first type of impurity phase would easily show up in the vicinity of its magnetic transition, which is known to be of first order (Cohen *et al* 1969); the second possibility would be detected readily from the approximately zero isomer shift of Eu^{3+} ions.

4. Results from the ^{197}Au resonance measurements

The ^{197}Au Mössbauer study of amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ has been performed only in the ordered phase of these amorphous alloys, i.e. at 4.2 K. High-temperature measurements (i.e. in the paramagnetic state) of reasonable accuracy are prevented by the relatively high transition energy and the small Debye temperature of these amorphous intermetallics (typically 150 K). Similarly to the ^{152}Gd Mössbauer resonance, the ^{197}Au resonance presents a limited sensitivity to combined magnetic and quadrupole hyperfine interactions, which prevents an accurate independent analysis of them both. Again, a systematic calculation of the dependence of the spectral shape on the value of these parameters indicates the need for inclusion of an angular distribution between the EFG and H_{hf} axes to reproduce the experimental results. This distribution was assumed to be isotropic. A first-order estimate for the ^{197}Au quadrupole splitting is obtained from the ^{197}Au measurement at 4.2 K in amorphous $\text{Ce}_{80}\text{Au}_{20}$, which is still paramagnetic at this temperature. In this alloy, the quadrupole splitting is $\frac{1}{2}|e^2q_zQ(1 + \frac{1}{3}\eta^2)^{1/2}| = 1.6 \pm 0.1 \text{ mm s}^{-1}$. Systematic data analysis for amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ was performed by changing H_{hf} step by step and fitting for quadrupole splitting under the assumption of a spherical angular distribution between the two systems of principal axes. The resonance linewidth has been constrained to a value of 2.15 mm s^{-1} consistent with the one measured in a crystalline Au foil of similar superficial mass.

In the case of $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ a best fit (figure 4(a)) is obtained within the model described above for a hyperfine field of $775 \pm 20 \text{ kOe}$, a quadrupole splitting of $-1.31 \pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$ and a δ_{is} of $6.52 \pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$ against the Pt source (i.e. 7.74 mm s^{-1} against Au metal (Huray *et al* 1976)). For reference, calculated ^{197}Au spectra are also shown for the same hyperfine parameters but in the absence of angular distribution between the EFG and H_{hf} axes (figure 4(b)). A tentative fit including a distribution in the modulus of H_{hf} did not prove successful.

For $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$, two different samples have been investigated by ^{197}Au Mössbauer spectroscopy at 4.2 K. The resonance shape is very similar to that of ^{197}Au in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, except for some central intensity which is found to depend on the quality of the sample. This central intensity most likely arises from a slight amount of crystallised impurity, e.g. antiferromagnetic Gd_2Au (Yakinthos *et al* 1978). A satisfactory fit

J M Friedt et al

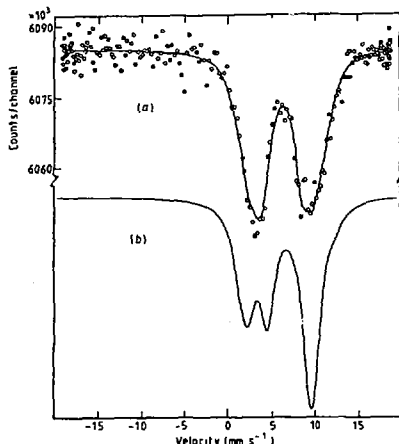


Figure 4. ^{197}Au spectrum at 4.2 K in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$. (a) The full curve corresponds to a computer fit as described in the text. (b) The calculated curve corresponds to the same hyperfine parameters ($H_{\text{hf}} = 775 \text{ kOe}$, $\frac{1}{2}e^2qQ = -1.31 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta_{\text{is}} = 6.52$) but the axes of EFG and H_{hf} are taken parallel.

to the experimental results is obtained with the above model of a spherical distribution between the EFG and H_{hf} axes, a hyperfine field of $800 \pm 25 \text{ kOe}$, a quadrupole splitting of $-1.92 \pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$ and a δ_{is} of 7.63 mm s^{-1} against Au. The corresponding fit is shown in figure 5(a) and includes a central line of 10% relative spectral intensity corresponding to a crystallised phase. A spectrum calculated for the same quadrupole interaction parallel to H_{hf} is shown for comparison in figure 5(b).

In spite of the limited resolution of the ^{197}Au Mössbauer resonance, it is to be noticed that the sign of the quadrupole splitting is defined as negative at the ^{197}Au nucleus in both $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$. This was already shown by the asymmetry of the spectral shapes.

5. Discussion

5.1. Electric hyperfine interactions

The measurement of unique sets of δ_{is} and quadrupole interaction parameters (both in modulus and in sign) at the ^{151}Eu , ^{155}Gd and ^{197}Au nuclei is unexpected for amorphous alloys. This uniqueness demonstrates the existence of a strong chemical and structural short-range order at all atomic sites. Indeed, any significant fluctuation of the

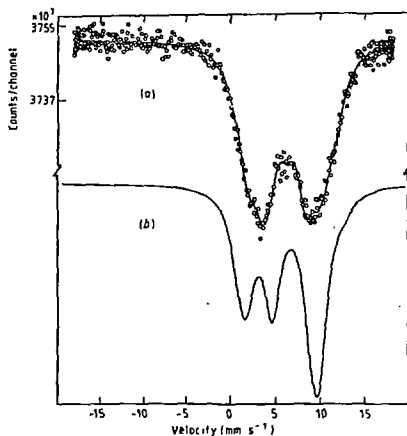
Mössbauer investigations of amorphous $RE_{80}Au_{20}$ alloys

Figure 5. ^{197}Au spectrum at 4.2 K in amorphous $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$. (a) The full curve corresponds to the best computer fit as described in the text and includes a central single line corresponding to a small (10%) crystallised fraction. (b) The calculated curve corresponds to the same hyperfine parameters ($H_{\text{hf}} = 800 \text{ kOe}$, $\frac{1}{2}e^2qQ = -1.96 \text{ mms}^{-1}$, $\delta_{\text{is}} = 6.41 \text{ mms}^{-1}$, but the H_{hf} and EFG axes are taken parallel.

atomic scale structure of the amorphous alloy should result in a distribution of hyperfine parameters. In particular, the ^{151}Eu δ_{is} would be rather sensitive to such effects. According to the systematics of the crystalline Eu intermetallics data, Van Steenwijk and Buschow (1977) have shown that the charge density at the rare-earth site reflects primarily the number of coordinating atoms of the alloying element.

The observation of a vanishing (or narrow) distribution of the EFG, with a well defined sign and with an almost axial symmetry, at the ^{151}Eu nuclei is rather surprising. A similar conclusion is reached for the ^{155}Gd and ^{197}Au nuclei although these nuclei are less sensitive to EFG effects than ^{151}Eu . Owing to the orbital $^6S_{7/2}$ state of Eu^{2+} and Gd^{3+} , the contribution due to the 4f shell is zero and the EFG arises only from the positive ion cores of the 'lattice' and the non-uniform distribution of the conduction electrons. Thus the ^{151}Eu EFG is representative for the local atomic environment of the Eu atoms (Kaufmann and Vianden 1979). In spite of the difficulties encountered in calculating the different contributions to the EFG in metallic systems (already present for crystal phases) it is of interest to notice that the experimental value of the EFG acting at the Eu nuclei ($eq_2 \approx +10.1 \times 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$) compares with the largest values reported in crystalline Eu intermetallic compounds (e.g. $eq_2 = +9.4 \times 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$ in EuAu_3 (Van Steenwijk 1976, Van Steenwijk *et al* 1977)).

J M Friedt et al

The origin of the EFG at the Gd^{3+} nucleus is basically identical to the one at the Eu^{2+} nucleus, owing to the similar 4f configurations, except for a possible contribution from the additional conduction electron. Using accepted values for the nuclear quadrupole moments (Stevens and Dunlap 1976), the EFG at the Gd^{3+} nucleus ($eq_2 = +8.3 \times 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$) is found to be 20% smaller than at the Eu^{2+} nucleus but it still corresponds to the upper extreme of the EFG reported in Gd intermetallics (Tomala *et al* 1977). This difference may arise from the effect of d electrons and/or from the different point charges of the Eu^{2+} and Gd^{3+} atoms and/or from different structural arrangements connected with the different sizes of these atoms. The elucidation of the separate contributions, however, appears to be impossible at this stage.

The EFG at the Au nucleus in conducting compounds corresponds to an intricate summation from both the lattice multipole moments and from conduction electron contributions via 5d and 6p like electrons. One notices the predominantly negative sign of the ^{197}Au quadrupole interactions in both amorphous $Eu_{80}\text{Au}_{20}$ and $Gd_{80}\text{Au}_{20}$, while the modulus of the quadrupole splitting spans a rather wide range, i.e. from 1.3 to 1.9 mm s^{-1} .

The whole of the quadrupole interaction results appears to contradict the general conclusions derived from the *monoatomic random* coordination model calculations by Czjzek *et al* (1981), which predict a distribution of the EFG principal component, both in magnitude and sign, as well as a broad range of the EFG asymmetry parameter (η in the range 0–1). These observations suggest that the structure of the present amorphous alloys consists of well defined structural units randomly packed. According to the results obtained for transition-metal-metalloid glasses, the coordination polyhedra are similar to those found in at least one crystalline form of the material (Gaskell 1979a, b). Unfortunately, a direct comparison with a crystalline counterpart is prevented in the present alloys, which are quenched near the eutectic composition (Moffatt 1978). However, information concerning the local environment of the rare-earth element has been obtained from x-ray scattering on amorphous $La_{80}\text{Au}_{20}$. From an analysis of the radial distribution function, Logan (1975) deduced that the coordination polyhedra of La consist, on average, of eight La atoms and three Au atoms. The proposed atomic environment of the rare-earth atoms is close to the one reported in crystalline $RE_2\text{Au}$ alloys by McMasters *et al* (1971). Data on crystalline $RE_2\text{Au}$ would be desirable; however, the existence and characterisation of this intermetallic phase are still questionable.

The occurrence of a spherical distribution for the angle θ between the hyperfine field and EFG principal axes at both the rare-earth and Au sites is in line with the isotropic character of the S state ions (Eu^{2+} , Gd^{3+}). Since the single-ion anisotropy vanishes for such ions, the 4f moment at the rare-earth atom or the transferred field at the ^{197}Au nuclei are uncorrelated with the local symmetry axes.

The ^{151}Eu isomer shift reveals in both $Eu_{80}\text{Au}_{20}$ and $Eu_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ a very large and reversible temperature dependence in the paramagnetic as well as in the ordered state (tables 1 and 2). It exceeds by an order of magnitude the prediction from the second-order Doppler shift (-0.07 mm s^{-1} from 4.2 to 245 K). Fast valence fluctuations, which may conceivably take place between Eu^{2+} and Eu^{3+} configurations (Bauminger *et al* 1974, 1978) could account for such δ_S variations. Assuming reasonable values of δ_S in the respective pure valence states (e.g. about -10 mm s^{-1} for Eu^{2+} and roughly 0 for Eu^{3+}), the time-averaged Eu valence would shift from 2.20 at 4.2 K to 2.05 at 245 K. However, low-temperature magnetisation, room-temperature

Mössbauer investigations of amorphous RE₈₀Au₂₀ alloys

photoemission and the x-ray absorption edge at 10 K show purely divalent Eu (G Krill 1981, private communication). Thus, intermediate valence is ruled out.

The observed temperature dependence of δ_{15} may be compared with the pressure dependence of this parameter reported in the case of crystalline compounds (Kalvius *et al* 1974). Such a comparison suggests a very large thermal expansion in the range of temperatures from 4.2 to 245 K, equivalent to a volume expansion of the order of 8% (Abd-Elmeguid *et al* 1981) to 15% (Kalvius *et al* 1974). This hypothesis could not be checked directly since the sample shapes do not allow measurement by conventional dilatometric techniques. Although Tyagi *et al* (1980) report anomalous thermal expansion in some metallic glasses upon annealing above room temperature, low-temperature measurements of this parameter are lacking. Also, anomalous reversible temperature dependences of the ^{57}Fe Debye-Waller factor have been reported by Hang Nam Ok and Morrish (1980) and Schurer and Morrish (1981) for annealing temperatures just below the crystallisation temperature.

It must be pointed out that our data concern the microscopic behaviour of amorphous alloys; it is questionable whether one can extrapolate the proposed large local structural relaxation to the bulk of the material. Results comparable with the present ones may have escaped observation in other Mössbauer studies of amorphous systems, which dealt mostly with the ^{57}Fe resonance, in view of the improved sensitivity of the ^{151}Eu δ_{15} to electron density changes. In summary, it is provisionally suggested that the temperature dependence of the ^{151}Eu δ_{15} in amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Eu}_{60}\text{Yb}_{20}\text{Au}_{20}$ corresponds to extremely large and reversible (up to 245 K) local structural relaxation, equivalent to an increase of interatomic distance of 3–5% on average. This may be connected with asymmetrical distributions of interatomic distances as deduced from EXAFS in $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ by Raoux *et al* (1980). Elucidation of this point requires additional measurements, e.g. external pressure experiments or temperature-dependent EXAFS results. It should be noted that Nitsche *et al* (1972) reported a similar behaviour for δ_{15} at Eu^{2+} diluted in CaF_2 and this is also not understood.

The δ_{15} of ^{197}Au in amorphous $\text{RE}_{80}\text{Au}_{20}$ alloys is found to be almost independent of the nature of the rare-earth element and is typical for rare-earth-gold intermetallics (Kimball *et al* 1975) and alloys (Perscheid *et al* 1976, Perscheid and Forker 1978). It characterises a large charge transfer from the rare-earth to the more electronegative Au atom (Miedema and Van Der Woude 1980). A calibration relation between the ^{197}Au δ_{15} and the electron density at the Au nuclei has been worked out from crystalline gold alloy results (Roberts *et al* 1965):

$$\delta_{15} \text{ (against Au metal)} = 8 \left(\frac{\rho_{\text{Au}}^{\text{theory}}(0)}{\rho_{\text{Au}}(0)} - 1 \right) \quad (1)$$

(in mm s^{-1}). Compared with Au impurities diluted in Gd metal, which presents an δ_{15} of $+8.09 \text{ mm s}^{-1}$ against Au metal, the measured δ_{15} in $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ indicates a minor reduction (about 3%) of the electron density at the Au nucleus (Perscheid *et al* 1976, Perscheid and Forker 1978). These data suggest similar electronic structure and coordination of the Au atoms in both classes of materials. Furthermore, the ^{197}Au δ_{15} measured in amorphous $\text{RE}_{80}\text{Au}_{20}$ alloys is intermediate between those of REAu intermetallics (Kimball *et al* 1975) and dilute REAu alloys (Perscheid *et al* 1976, Perscheid and Forker 1978), where the nearest-neighbour coordination of the Au atoms is respectively 8 and 12 RE. These findings support the viewpoint of Logan

J M Friedt et al

(1975), who concluded from x-ray work that the compositional short-range order around Au atoms in amorphous $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ is close to that in crystalline La_2Au , where the Au atoms have only rare-earth atoms (nine) as nearest neighbours.

5.2. Magnetic hyperfine interactions and magnetic properties of amorphous $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ and $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$

5.2.1. Introduction. The magnetic field, H_{hf} , of the $4f^7 \text{Eu}^{2+}$ and Gd^{3+} ions in metallic systems is commonly described as a sum of the three following contributions (Hüfner and Wernick 1968):

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{cp}} + H_{\text{op}} + H_{\text{N}}. \quad (2)$$

In this expression H_{cp} represents the contribution due to the core polarisation, H_{op} arises from the conduction electron polarisation caused by the ion itself, and H_{N} includes all contributions from neighbouring magnetic ions. H_{cp} is principally a constant for Eu^{2+} and Gd^{3+} ions and is consistently estimated as $H_{\text{cp}} = -340 \text{ kOe}$. H_{op} will be proportional to the δ_{IS} under the assumption of a purely s like conduction band. This may be a satisfactory approximation for Eu^{2+} but certainly not for Gd^{3+} . Such a correlation has indeed been tested for Eu^{2+} by Nowik *et al* (1973) and re-examined by Van Steenwijk *et al* (1977). H_{N} reflects primarily the transferred field (H_{N}^{tr}) arising from the conduction electron polarisation by the 4f moments of the surrounding ions. The dipolar field as well as the overlap and covalency contributions are assumed to be negligible. For Eu^{2+} , H_{op} is usually found to be positive (this is obvious by definition for an s like band) and ranges between +190 kOe (Eu metal) and +50 kOe (EuAl_2) (Nowik *et al* 1973). H_{N} can be positive (+200 kOe in EuPd_2) as well as negative (-115 kOe in Eu metal) (Kropp *et al* 1979). The difference in hyperfine field between corresponding Eu^{2+} and Gd^{3+} alloys is usually attributed to the additional conduction electron. H_{op} and H_{N} are obtainable from either of two methods. (i) The concentration dependence of the rare-earth hyperfine field in intermetallics or alloys diluted with a non-magnetic element having the same electronic structure (Hüfner and Wernick 1968, Nowik *et al* 1973, Van Steenwijk 1976, Van Steenwijk *et al* 1977, Kropp *et al* 1979). (ii) By substitution of the rare-earth atoms by a non-magnetic partner and by measuring the hyperfine field at the latter site, provided that the hyperfine coupling constants of the two nuclei are known (Dormann *et al* 1976). A local sampling of the conduction electron spin polarisation can also be obtained by investigating the transferred hyperfine interactions at the nucleus of a diamagnetic atom forming an intermetallic compound with the rare-earth element (Sanchez *et al* 1976). The spin polarisation around the rare-earth scattering centre is described by the RKKY theory (De Gennes 1962) as

$$P(r) = -\frac{9\pi n^2}{2E_{\text{F}}} J_{\text{ex}} \langle S_z \rangle F(2k_{\text{F}}r) \quad (3)$$

where n is the conduction electron density, E_{F} the Fermi energy, k_{F} the wavevector, J_{ex} the s-f exchange integral, $\langle S_z \rangle$ the expectation spin value and F the oscillating Rudermann-Kittel function. The spin polarisation gives rise, by means of the Fermi

Mössbauer investigations of amorphous RE₈₀Au₂₀ alloys

contact interaction, to a transferred hyperfine field given by

$$H_N^{\text{tr}} = \frac{9\pi n^2 J_{\text{st}} A \langle S_z \rangle}{2E_F g_N \mu_N} \sum_T F(2k_F r_i) \cos q r_i \quad (4)$$

where the origin is chosen at the site under consideration, and the summation extends over all rare-earth sites (with $r_i \neq 0$); g_N is the nuclear g value and μ_N is the nuclear magneton, A is the hyperfine coupling constant and q the wavevector of the actual magnetic structure. For a ferromagnet with an s like conduction band, H_N^{tr} at the Eu site can be compared directly with the paramagnetic Curie temperature (θ_p)

$$H_N^{\text{tr}} = \frac{3k_B \theta_p H_s}{J_{\text{st}}(S+1)} \quad (5)$$

where $H_s = -A/2 g_N \mu_N$ is the field due to an unpaired $6s$ electron.

With a reasonable value for J_{st} (~ 0.2 eV) and $H_s \approx 7.5 \times 10^3$ kOe (Kropp *et al* 1979), expression (5) reduces to

$$H_N^{\text{tr}} \approx 2.2 \theta_p \quad (6)$$

(where H_N^{tr} is in kOe and θ_p is in K). This relation can be used in order to empirically estimate the importance of the non- s character of the conduction band. Indeed, polarised d or p electrons increase the θ_p values and at the same time provide a contribution to H_N^{tr} counteracting the effects of s electrons alone (Kropp *et al* 1979).

5.2.2. Hyperfine field distribution and magnetic moment in amorphous Eu₈₀Au₂₀ and Gd₈₀Au₂₀. Any explanation of the rare-earth hyperfine field distributions in terms of compositional heterogeneity or microcrystallinity is ruled out, in particular from the absence of distribution of δ_{IS} or T_c and on the basis of the random orientation between EFG and H_{tr} axes which actually proves the amorphous nature of the samples.

In Eu₈₀Au₂₀, the unique value (or narrow distribution) of δ_{IS} indicates a constant modulus for H_{op} (equation (2)). Also, the modulus of H_N is constant, as proved from the absence of the distribution of the transferred field at the Au site. Both the distribution of H_{tr} and the reduction of macroscopic moment measured in Eu₈₀Au₂₀ can be understood using the following model specific to disordered conducting systems:

- (i) conduction electron polarisation is assumed uniform in intensity as a consequence of the averaging of long-range RKKY interactions;
- (ii) owing to a strongly anisotropic local environment, directional fluctuations of conduction electron polarisation as a function of radial distance take place.

Thus, H_N orients at some angle (α) with respect to the average conduction electron polarisation over the $4f$ shell volume; the latter electrons determine the direction of the $4f$ moment and in turn the atom's own hyperfine field: $H_c = H_{\text{cp}} + H_{\text{op}}$ (equation (2)). The total hyperfine field can therefore be written as a vectorial sum

$$H_{\text{tr}} = |H_c + H_N| \quad (7)$$

The modulus of H_{tr} depends on the angle α ; its distribution is attributed to narrow fluctuations of α , H_N and H_{op} .

J M Friedt et al

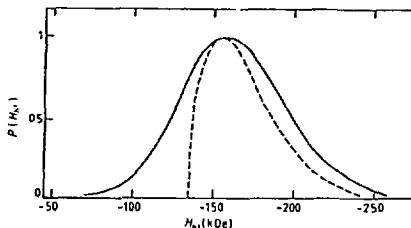


Figure 6. Distribution of ^{151}Eu hyperfine field calculated as described in the text under the assumptions of non-collinear H_e and H_N (broken curve) and of convoluted Gaussian distributions on H_N and H_{op} (full curve).

For a numerical treatment, the angular distribution $P(\alpha)$ is assumed Gaussian with a standard width σ_α . H_N is estimated to be $+60 \pm 20$ kOe from the dilution experiment of Eu^{2+} by non-magnetic Yb^{2+} . The broken curve in figure 6 represents a computation of H_{Nf} (equation (7)) with $\sigma_\alpha = 25^\circ$, $H_{ep} = -340$ kOe and $H_{op} = +130$ kOe. The full curve, which agrees with the measured distribution, is computed with the same parameters and includes in addition a convolution with a narrow Gaussian distribution for H_{op} and H_N ($\Delta H = 20$ kOe). It should be noted that the positive sign of H_N agrees with the positive Curie temperature (equation (5)) (Berrada *et al* 1979), while the numerical values of H_N and H_{op} compare reasonably with the systematics established in crystalline intermetallics (Nowik *et al* 1973, Van Steenwijk 1976, Van Steenwijk *et al* 1977).

The anisotropic mechanism of conduction electron polarisation also explains the reduction of spontaneous moment (about 10%) in comparison with an estimate for a true ferromagnet (Friedt *et al* 1980)

$$\langle \mu \rangle = \mu_{\text{eff}} \int_0^\pi \cos \alpha' \sin \alpha' P(\alpha') d\alpha'. \quad (8)$$

The reduction by 10% implies $\sigma_\alpha = 15^\circ$. The different standard widths representing the H_{Nf} distribution ($\sigma_\alpha = 25^\circ$) and the moment reduction ($\sigma_\alpha = 15^\circ$) correspond to the fact that in the former case one considers orientational fluctuations between independent vectors (short-range disorder) while in the latter the fluctuations refer to one reference direction (long-range disorder).

Although the analysis of the ^{155}Gd magnetic hyperfine data in amorphous $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ is less sensitive and reliable than that of the ^{151}Eu data in $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$, it is suggested that the interpretation of the two sets of results is consistent. Indeed, the average hyperfine field at the Gd nucleus ($H_{Nf}(\text{Gd}) = -320 \pm 60$ kOe) suggests an atom's own contribution comparable with that in Gd metal (Görlich *et al* 1979) ($H_e \approx -170$ kOe) and a transferred field contribution of $H_N \approx -170$ kOe added non-collinearly. The second moments of the distributions of the total hyperfine fields at the Eu and Gd sites are approximately proportional to the moduli of the respective transferred field contributions, as expected from the above model (assuming identical

Mössbauer investigations of amorphous RE₈₀Au₂₀ alloys

distributions for α). The negative sign of H_N in Gd^{3+} , opposite to the sign found in Eu^{2+} , indicates that the exchange interactions in $Gd_{80}Au_{20}$ are mediated by d like conduction electrons, in contrast to $Eu_{80}Au_{20}$.

It would be of interest to check the validity of the above model in crystal systems. However, this would require comparison with a system with large structural anisotropy and non-collinear magnetic ordering, which is unfortunately not available, to our knowledge, among crystalline alloys.

The magnitude of the hyperfine field transferred at Au in amorphous $Eu_{80}Au_{20}$ and $Gd_{80}Au_{20}$ is comparable with that reported for Au impurities diluted in Gd metal (Perscheid *et al* 1976, Perscheid and Forker 1978). This is consistent with the prediction from the RKKY model since the electron densities at Au are nearly equal in both systems as demonstrated by the similar δ_{15} . This suggests similar conduction electron spin polarisation parameters in all of these systems. The 5d electron of Gd would influence the transferred field at the rare-earth site but its effect at the Au site is minor.

6. Conclusions

The amorphous nature of the $Eu_{80}Au_{20}$ and $Eu_{60}Yb_{20}Au_{20}$ alloys investigated here is properly characterised from: (i) the absence of a sharp diffraction peak in the x-ray diffraction halo; (ii) evidence for crystallisation; (iii) analysis of the hyperfine parameters, in particular the absence of Eu metal which would be present in case of phase admixture. A small (about 10%) fraction of the crystallised phase contaminates the sample of amorphous $Gd_{80}Au_{20}$. This could only be detected from the ^{197}Au Mössbauer results.

The random distributions of the relative orientation of EFG and H_N axes at the Eu, Gd and Au sites respectively are in line with expectations for amorphous ferromagnets in the absence of single-ion anisotropy. The narrow distributions of δ_{15} and quadrupole interaction parameters demonstrate strict compositional and structural short-range order at both atomic components of the alloys. This behaviour is in complete disagreement with random-packing models, but rather supports the pseudo-molecular unit model, i.e. a random packing of elementary units of basically constant symmetry, as in crystalline counterparts. The conclusion is consistent with RUF results from x-ray diffraction reported for amorphous $La_{80}Au_{20}$.

A wide distribution of hyperfine field is observed at the magnetic site (Eu and Gd), while the transferred field at Au presents a narrow distribution. This apparent discrepancy is interpreted in terms of a uniform conduction electron polarisation, as determined by long-range exchange interactions, within an asperomagnetic ordered structure, i.e. random canting of local magnetic axes. This turns out to be a rather unique situation, which may well be specific to amorphous systems. Asperomagnetic ordering is predictable for an amorphous alloy with distributed exchange interactions of predominantly ferromagnetic character and in the absence of local ionic anisotropy (Coe 1978).

The ^{151}Eu δ_{15} which is particularly sensitive to electron density changes, reveals an unusually large and reversible temperature dependence in both $Eu_{80}Au_{20}$ and $Eu_{60}Yb_{20}Au_{20}$. It is provisionally suggested that this feature may be specific to amorphous systems and may correspond to very unusual local elastic properties. Nevertheless, further experimental studies are required to confirm the understanding of this observation.

References

- Abd-Elmeguid M M, Micklitz H and Kaindl G 1981 *Phys. Rev.* B 23 75-81
- Bauminger E R, Felner I, Froindlich D, Levron D, Nowik I, Ofer S and Yanovsky R 1974 *J. Physique Coll.* 35 C6 61-70
- Bauminger E R, Felner I and Ofer S 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* 7 317-25
- Berrada A, Durand J, Hassanain N and Loegel B 1979 *J. Appl. Phys.* 50 7621-33
- Coey J M D 1978 *J. Appl. Phys.* 49 4646-52
- Cohen R L, Hüfner S and West K W 1969 *Phys. Rev.* 184 263-70
- Czjzek G, Fink J, Götz F, Schmidt H, Coey J M D, Rebouillat J P and Lienard A 1981 *Phys. Rev.* B 23 2513-29
- De Gennes P G 1962 *J. Physique Radium* 23 510-21
- Dormann E, Schaalhausen L and Buschow K H J 1976 *J. Magn. Magn. Mater.* 2 177-86
- Durand J 1980 *J. Physique Coll.* 41 C8 609-17
- Friedt J M, Maurer M, Sanchez J P, Berrada A, Qachaou A, Panissod P and Durand J 1980 *J. Physique Coll.* 41 C8 638-41
- Gaskell P H 1979a *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 4337-68
- 1979b *J. Non-Cryst. Solids* 32:207-24
- Görlich E A, Latka K, Kmicie R and Tomala K 1979 *J. Physique Coll.* 40 C2 654-7
- Hang Nam Ok and Morrish A H 1980 *Phys. Rev.* B 22 3417-80
- Hüfner S and Wernick J H 1968 *Phys. Rev.* 173 448-53
- Huray P G, Kirthlink T J, Obenshain F E, Thomson J O and Cheng May Tung 1976 *Phys. Rev.* B 14 4776-81
- Kalvius G M, Klein U F and Wortmann G 1974 *J. Physique Coll.* 35 C6 139-49
- Kaufmann E N and Vianden R J 1979 *Rev. Mod. Phys.* 51 161-214
- Kimball C W, Dwight A E, Kalvius G M, Dunlap B D and Nevitt M V 1975 *Phys. Rev.* B 12 819-23
- Kropp H, Zipf W, Dormann E and Buschow K H J 1979 *J. Magn. Magn. Mater.* 13 224-30
- Logan J 1975 *Scr. Metall.* 9 379-82
- McMasters O D, Schneider K A Jr, Bruzzone G and Palenzona A 1971 *J. Less-Common Met.* 25 135-60
- Meyer M, Friedt J M, Iannarella L and Danon J 1975 *Solid State Commun.* 17 585-7
- Miedema A R and Van Der Woude F 1980 *Physica B* 100 145-56
- Moffatt W G 1978 *The Handbook of Binary Phase Diagrams* vol 1 (Scheneclady, NY: General Electric)
- Niische J, Pelzl J, Hüfner S and Steiner P 1972 *Solid State Commun.* 10 145-7
- Nowik I, Dunlap B D and Wernick J H 1973 *Phys. Rev.* B 8 238-41
- Panissod P, Aliaga-Guerra D, Amamou A, Durand J, Johnson W L, Coetter W L and Poon S J 1980 *Phys. Rev. Lett.* 44 1465-8
- Perscheid B, Blichster H and Forker M 1976 *Phys. Rev.* B 14 4803-7
- Perscheid B and Forker M 1978 *Z. Phys.* B 31 49-53
- Poon S J and Durand J 1977 *Phys. Rev.* B 16 316-30
- Prosser H, Wagner F E, Wortmann G, Kalvius G M and Wappling R 1975 *Hyperfine Interactions* 1 25-32
- Raoux D, Sadoc J F, Lagarde P, Sadoc A and Fontaine J 1980 *J. Physique Coll.* 41 C8 207-10
- Roberts L D, Becker R L, Obenshain F E and Thomson J O 1965 *Phys. Rev.* 137 A195-906
- Sanchez J P, Friedt J M, Shenoy G K, Percheron A and Achard J C 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9 2207-15
- Schurer P J and Morrish A H 1981 *Phys. Rev.* B 23 1006-11
- Stevens J G and Dunlap B D 1976 *Phys. Chem. Ref. Data* 5 1093-121
- Tomala K, Czjzek G, Fink J and Schmidt H 1977 *Solid State Commun.* 24 857-61
- Tyagi S, Steinberg J and Lord A E Jr 1980 *Appl. Phys. Lett.* 37 618-20
- Van Steenwijk F J 1976 *PhD Thesis* University of Leiden
- Van Steenwijk F J and Buschow K H J 1977 *Physica B* 85 327-30
- Van Steenwijk F J, Huiskamp W J, Lefever H Th, Thiel R C and Buschow K H J 1977 *Physica B* 86-88 89-90
- Yakinthos J K, Ikononou P F and Anagnostopoulos T 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* 8 308-12

Magnetism in Eu-based amorphous alloys from local and bulk investigations

M Maurer and J M Friedt

Centre de Recherches Nucleaires, BP 20, 67037 Strasbourg Cedex, France

Received 28 February 1983, in final form 22 April 1983

Abstract. The magnetic properties of Eu^{2+} ($4f^7$ electronic configuration) based amorphous alloys $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$, where $\text{X} = \text{Mg, Zn, Cd}$ and Al and $x \approx 0.3$, have been investigated by studying local moments from ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy and bulk magnetisation in low AC and high DC fields. The divalent $4f^7$ state of Eu atoms implies vanishing interactions with crystal fields. The magnetic properties are then assumed to be depicted by localised $4f^7$ moments interacting via RKKY interactions, in view of the pure s (Mg, Zn, Cd) or sp (Al) character of the valence electron shells of the components.

Amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.225, 0.30$ and 0.40) are concentrated spin glasses (micromagnets). Amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ ($T_C = 133$ K) and $\text{Eu}_{0.71}\text{Cd}_{0.29}$ ($T_C = 134$ K) reveal all the properties of soft ferromagnets in the presence of some distribution of the exchange interaction, resulting from the disorder. Amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ exhibits a double magnetic transition, i.e. from paramagnetic to ferromagnetic, at $T_C = 131$ K and from ferromagnetic to spin glass at $T_{SG} = 52$ K. The latter re-entrant spin-glass transition is consistently characterised both from AC susceptibility and from the anomalous temperature dependence of the hyperfine field distribution. However, neither the DC magnetic properties nor the value of T_C in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (as compared with the two normal ferromagnets with $\text{X} = \text{Zn}$ and Cd) indicate significant frustration effects. Amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ is concluded as representing an example of a cluster spin glass (with inter-cluster frustration) whereas the amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys would present short-range frustration.

1. Introduction

Amorphous magnetism is the subject of intense experimental and theoretical concern. The specific magnetic properties associated with the structural disorder have been studied by many (Durand 1980, Luborsky 1980, Luborsky *et al* 1980, Hurd 1982). Some amorphous systems, e.g. $(\text{Fe, Mn})_{0.75}(\text{PbAl})_{0.25}$ (Yeshurun *et al* 1980, Manheimer *et al* 1981, 1982, Kudo *et al* 1982), have been found to be especially interesting for the basic study of magnetic phase diagrams, including for instance ferromagnetic and spin-glass phases. This is made possible from the ability to change concentrations continuously, regardless of the specific amorphous character. However, most studies have considered transition metal (TM)-metalloid amorphous alloys where the onset of magnetic order is rather intricate owing to the delocalisation of 3d electrons. Exchange interactions from d-d overlap are hardly predictable in crystals and *a fortiori* in amorphous alloys.

In this connection, amorphous rare-earth (RE) metals deserve consideration because of the spatial localisation of 4f electrons.

Magnetic properties of amorphous RE alloys are generally dominated by random

M Maurer and J M Friedt

'crystal' fields. The alloys including Gd^{3+} or Eu^{2+} atoms are exceptions to this behaviour because of the absence of orbital momentum corresponding to the half-filled $4f$ shell. Such a ground state results in a vanishing interaction with 'crystal' fields to a first approximation.

Bulk magnetic properties of amorphous $Gd_{1-x}TM_x$ and $Gd_{1-x}X_x$ ($X = C, Al, Au, Cu, Ag, \dots$) (Poon and Durand 1977, Buschow and Beekmans 1978, McGuire and Gambino 1979, Buschow 1980, Von Molnar *et al* 1982) have already been investigated extensively. However, little attention has been paid to local magnetic data from hyperfine interactions at the RE site except in amorphous $Gd_{0.80}Al_{0.20}$, $Eu_{0.20}Al_{0.20}$ (Friedt *et al* 1982) and $Gd_{1-x}Ni_x$ (Czjzek *et al* 1981). Again, most of these Gd^{3+} based systems included noble metals or TM giving rise to a large '3d' exchange interaction with an additional contribution of 5d electrons from Gd^{3+} atoms. Though the d density of state is not strictly zero in crystalline 'divalent' metals RE^{2+} , X^{2+} (Skriver 1982), it is much weaker than in the normal trivalent state of RE atoms.

2. Experimental procedure

Amorphous ribbons were prepared by melt spinning, and checked to be amorphous by x-ray scattering using the Cu K α radiation (Maurer *et al* 1983).

DC magnetisation measurements were performed using a 45 kG superconducting coil calibrated versus Ni (extraction method). The uncalibrated AC susceptibility was measured between 4.2 K and 250 K at 3.5 kHz, using a lock-in amplifier. The compositional homogeneity was confirmed by the low dispersion of the T_C , established by measuring several ribbons of each system.

^{151}Eu Mössbauer spectroscopy (21.6 keV) was carried out using a SmF_3 source at 4.2 K moved sinusoidally (Maurer *et al* 1983). In order to reduce computation time, fitting of the ^{151}Eu magnetic spectra were achieved using a simplified procedure, in which quadrupole interactions were neglected and merely represented by a small broadening of the component widths. The validity of this approximation was checked by also fitting some spectra with the full Hamiltonian which included an electric field gradient randomly oriented with respect to the hyperfine field (Friedt *et al* 1982). The two procedures provided identical results. This simplified analysis is applicable because: (i) the magnetic interaction is much larger than the quadrupole interactions; and (ii) the electric field gradient axis is randomly oriented with respect to the hyperfine field axis.

3. Results and discussion

3.1. Dynamic susceptibility: magnetic properties in low AC fields

The uncalibrated dynamic susceptibility χ_{AC} was recorded in zero external field as a function of temperature from 4.2 K up to above the ordering temperatures.

Amorphous $Eu_{0.70}Zn_{0.30}$ and $Eu_{0.75}Cd_{0.25}$ (figures 1(a) and (b)) undergo a well defined magnetic transition at a temperature T_C (table 1) below which χ_{AC} remains approximately constant. This plateau is typical for ferromagnetism. $1/\chi_{AC}$ is proportional to the demagnetising field coefficient below the Curie temperature T_C .

In amorphous $Eu_{0.70}Mg_{0.30}$, one observes a ferromagnetic transition at $T_C = 131$ K

Table 1. Summary of magnetic data and hyperfine parameters from ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ alloys.

	$\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$	$\text{Eu}_{0.70}\text{Co}_{0.30}$	$\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$	$\text{Eu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	$\text{Eu}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$	$\text{Eu}_{0.60}\text{Al}_{0.40}$
T_{red} (K)	$T_C = 131 \pm 1$ $T_{30} = 52 \pm 10$	$T_C = 133 \pm 1$	$T_C = 134 \pm 2$	$T_{30} = 47 \pm 3$	$T_{30} = 42 \pm 2$	$T_{30} = 21 \pm 1$
δ_{15} (mm s^{-1}) ^a	-8.4 ± 0.1	-8.3 ± 0.1	-8.15 ± 0.1	-8.9 ± 0.1	-8.7 ± 0.1	-8.8 ± 0.1
\dot{H} (kOe) ^b	146 ± 10	158 ± 10	164 ± 10	110 ± 10	110 ± 10	110 ± 10
at 4.2 K						
ΔH (kOe) ^c	44 ± 8	46 ± 8	51 ± 8	36 ± 10	52 ± 10	45 ± 10
at 4.2 K						
σ_0 (4.2 K, $H=0$) (μ_B/Eu^{2+})	6.85 ± 0.1	6.85 ± 0.1	6.8 ± 0.1		Unsaturated in $H_s = 45$ kG	
$\Delta\alpha$ (deg)	$10^\circ \pm 4^\circ$	$10^\circ \pm 4^\circ$	$13^\circ \pm 4^\circ$	—	45° in $H_s = 20$ kG	—
at 4.2 K					10° in $H_s = 45$ kG	
$\Delta H/H$	0.40 ± 0.10	0.00 ± 0.05	0.12 ± 0.05	—	—	—

^a Isomer shifts (δ_{15}) refer to both source (SmF_3) and absorbers at 4.2 K.

^b The minus sign of \dot{H} is omitted.

^c ΔH is the half-width at half-maximum of the Lorentzian distribution.

M Maurer and J M Friedl

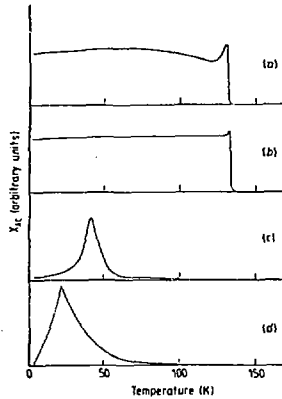


Figure 1. The AC susceptibility χ_{AC} at 3.3 kHz versus temperature in amorphous (a) $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$; (b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$; (c) $\text{Eu}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$; and (d) $\text{Eu}_{0.60}\text{Al}_{0.40}$.

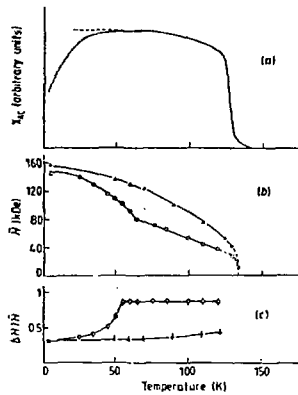


Figure 2. Comparison of magnetic properties of amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$. (a) The AC susceptibility χ_{AC} of $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ versus temperature. (b) The average hyperfine field H versus temperature in $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ (full triangles) and $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (open circles). (c) The reduced hyperfine field distribution $\Delta H/H$ versus temperature in $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ (full triangles) and $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (open circles) as obtained by a static fit (see text). In (b) and (c), lines are to guide the eye.

Magnetism in Eu-based amorphous alloys

with a rounded approach to saturation. At lower temperature, χ_{AC} decreases again (figure 2(a)). Hence χ_{AC} indicates a re-entrant spin-glass transition at $T_{SG} \approx 52 \pm 10$ K.

The amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys exhibit a broad peak in the initial susceptibility (figures 1(e) and (d)), resembling a spin-glass cusp at the lowest Eu concentration ($1-x=0.6$) (figures 1(e) and (d)). Such temperature variations of χ_{AC} characterise a micromagnetic or a concentrated spin-glass transition.

3.2. Magnetisation in high DC fields ($H_a \leq 45$ kG)

The magnetisations $\sigma(T, H_a)$ were measured in the amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ systems as a function of temperature T and applied magnetic field H_a .

At 4.2 K, the three amorphous alloys, including 'divalent' atoms ($X^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ and Cd), saturate in a moderate field. For instance, 85% of the full spontaneous moment is reached at $H_a \approx 750$ G in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ (figure 3). The high-field susceptibility is very low. The spontaneous magnetisations $\sigma(T, 0)$ at $T=4.2$ K, as extrapolated from the high-field saturated magnetisation to $H_a=0$, are in agreement with the theoretical value ($7 \mu_B/\text{at}$) for the $4f^7$ state corresponding to an Eu^{2+} configuration. The small reduction with respect to the theoretical value (table 1) may be assigned to a weak random misalignment of the Eu moments as already found in the amorphous ferromagnet $\text{Eu}_{0.80}\text{Au}_{0.20}$ (Friedt *et al* 1982). A small polarisation of the conduction band might also contribute to this departure, although it can reasonably be ruled out from the hyperfine field data (see below) and from the major s character of the conduction band.

On the contrary, amorphous alloys $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ hardly reach saturation at $H_a = 45$ kG, making any determination of the spontaneous moment in this range of fields unreliable (figure 3(c)).

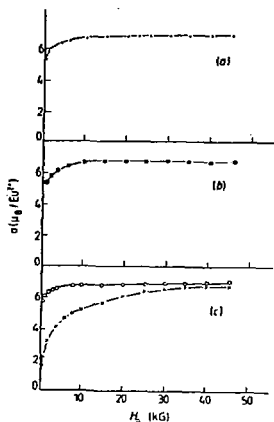


Figure 3. The DC magnetisation curves at 4.2 K versus applied field H_a in amorphous (a) $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$; (b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$; (c) $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (open circles) and $\text{Eu}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$ (crosses).

M Maurer and J M Friedl

When comparing magnetisation curves of the spin glasses under consideration, one should notice that a weak applied field induces a metamagnetic transition from a spin-glass to a ferromagnetic state in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$, whereas alignment of moments is progressively achieved in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ upon increasing fields.

The temperature dependence of the magnetisation curves provides a further relevant test for magnetic disorder. Indeed, in disordered ferromagnetic materials (neglecting the effects of spin waves) one expects a different behaviour of the local time-averaged moment $\langle S_Z \rangle_T$ according to the range of magnetic coupling (Handrich 1969, Balogh and Vincze 1978, Chappert 1982). When long-range interactions are dominant, i.e. for uncorrelated fluctuations of local moments, each moment independently follows a Brillouin behaviour, i.e. $\langle S_Z \rangle_T \propto B_{3/2}(T)$. Thus $\sigma(T, 0)$ is also proportional to $B_{3/2}(T)$ and the reduced $\langle S_Z \rangle_T$ distribution width $\langle \Delta S_Z \rangle_T / \langle S_Z \rangle_T$, as experienced, e.g. by the hyperfine field distribution $\Delta H/H(T)$, will be approximately temperature independent. On the other hand, when short-range magnetic interactions dominate, i.e. for correlated fluctuations of local moments, the distribution (ΔJ) of the J exchange integral induces a flattening of the thermal behaviour of $\langle S_Z \rangle_T$ with respect to $B_{3/2}(T)$ (Handrich 1969). The reduced distribution $\langle \Delta S \rangle_T / \langle S_Z \rangle_T$ then displays a maximum at $T/T_C \approx 0.7$.

The above mentioned prediction for the thermal variations of the magnetisation have been tested in the present alloys in order to provide some insight into the extent of the magnetic interactions.

The reduction of the (ferromagnetic) spontaneous moment $\sigma(4.2, 0)$ in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$, $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$ can be explained in terms of Gaussian angular distributions of the angle α ($\bar{\alpha} = 0$, standard deviation $\Delta\alpha$) between local moments $\langle S_Z \rangle_T$ and the macroscopic direction of σ . The standard deviations $\Delta\alpha$ are reported in table 1. Band polarisation effects were neglected in this estimate of $\Delta\alpha$.

The calculation of $\Delta\alpha$ in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ for various applied fields at 4.2 K reveals a progressive spin alignment on increasing H_a (table 1). The α distribution is thought to arise primarily from an anisotropic coupling of the 4f electronic spin connected with the local structure. This effect is expected to have a 'long-range' character, i.e. to be temperature independent.

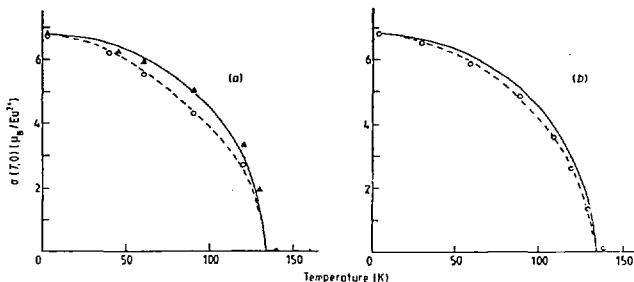


Figure 4. Spontaneous moment per Eu^{2+} atom versus temperature in amorphous (a) $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ (full triangles) and $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (open circles); (b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$ (open circles). Full curves correspond to the Brillouin $B_{3/2}$ curves. Broken curves are computed following Handrich's model for $\Delta J/J$ values as given in table 1.

Magnetism in Eu-based amorphous alloys

Correcting for long-range effects by normalising the spontaneous magnetisation $\sigma(T, 0)$ to $\sigma(4.2, 0)$, it is of interest to compare the results with a Brillouin $B_{7/2}(T)$ behaviour (figure 4). An increasing deviation is observed in the sequence: amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$, $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$. A simulation of the experimental curves by including a distribution $\Delta J/J$ (figure 4) provides values of $\Delta J/J$ as given in table 1.

From the study of bulk magnetic properties in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$, we conclude that long-range magnetic interactions are responsible for the coupling of the localised 4f moments. The structural disorder induces a weak distribution ΔJ of J which compares with that reported in other amorphous ferromagnets. One can anticipate that in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$, the local structural disorder has negligible consequences on T_C and on $\sigma(T, H_s)$. This is in line with the highly itinerant character of the s electrons, which carry the exchange interaction. On the contrary, the narrow p state of Al (Nagel *et al* 1982) will highly disturb the s electron density of state, resulting in a strong exchange interaction at short range.

Arrot plots ($\sigma^2(T, H_s)$ versus $H_s/\sigma(T, H_s)$) were made for the amorphous alloys displaying ferromagnetic transitions. Linearity is observed in a broad range of fields H_s and for temperatures around T_C (figure 5). The analysis of these plots demonstrates that the critical exponent δ describing the relation between $\sigma(T, H_s)$ and H_s :

$$\sigma(T, H_s) \propto H_s^{1/\delta}$$

is close to $\delta=3$. This suggests that around T_C the ferromagnetic transition may be described to a first approximation in a mean field model. However, it should be emphasised that linearity of σ^2 versus H_s/σ is no longer true in low DC fields, particularly for amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ (figure 5(b)). This may correspond to anomalous properties of the ferromagnetic phase (for instance relaxation of clouds or domains) in low fields. Larger values of δ are reported in other amorphous ferromagnets (Poon and Durand 1977). However, the extent to which sample heterogeneity (possibly intrinsic) can lead to enhanced δ must be questioned (Wagner and Wohlfarth 1982). We believe that concentration fluctuations are low in the present systems. This is argued from (i) the relative sharpness of the transition at T_C by AC susceptibility; (ii) the extent of linearity of the Arrot plots; and (iii) the consistency of the T_C within each set of amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$ alloys as determined from static, dynamic and microscopic methods (DC magnetisation, AC susceptibility and Mössbauer effect respectively).

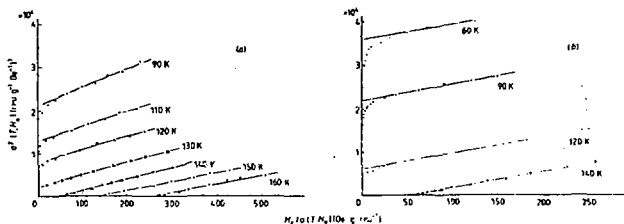


Figure 5. Arrot's plot of $\sigma^2(T, H_s)$ versus $H_s/\sigma(T, H_s)$ in amorphous (a) $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$; (b) $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$.

M Maurer and J M Friedt

We would like to emphasise the paradoxical statement that in spite of different magnetic ground states in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$ systems, the Curie temperature T_C (and consequently the average exchange interactions J) is almost independent of X^{2+} . This implies that the electronic structures are similar and that frustration only concerns a very small proportion of atomic sites in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$. It strongly suggests that amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ is almost ferromagnetically ordered at short range and that the ground state is a cluster spin glass.

3.3. ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy results

The ^{151}Eu Mössbauer spectra were recorded in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$ ($\text{X}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ and Cd) as a function of temperature. For $\text{X} = \text{Al}$, measurements were restricted to 4.2 K and 77 K.

The ferromagnetic transition temperatures in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$, $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}$ were confirmed by following the Mössbauer resonance width against temperature. In all three alloys, spectral broadening attributed to the onset of magnetic order occurs between 135 K and 130 K in agreement with bulk magnetisation results.

Below the Curie temperature, the Mössbauer spectra were analysed satisfactorily for isomer shift δ_{IS} and for a Lorentzian distribution of the hyperfine field H (mean value \bar{H} , half width ΔH) (figure 6). At 4.2 K, one observes a slight asymmetry in the spectra. This is attributed to a correlation between H and the δ_{IS} distribution. In crystalline intermetallics, such a correlation has been observed experimentally (Nowik *et al* 1973, van Steenvijk 1976) between δ_{IS} and the contribution H_{op} to the hyperfine field due to the 6s band polarisation by the atom's own local moment. This correlation is theoretically supported only for a pure s conduction band. This effect has been presently included in the data analysis by assuming a linear correlation between the distributions of δ_{IS} and H ($d(\delta_{IS})/dH = -0.01 \text{ mm s}^{-1} \text{ kOe}^{-1}$), which is consistent with results collected in crystalline intermetallics. Thus, the width of the H distribution provides an estimate of the width $\Delta\delta_{IS}$ of the δ_{IS} distribution. The result is in fair agreement with the resonance width in the paramagnetic phases of these alloys (Maurer *et al* 1973).

The average hyperfine fields \bar{H} observed at 4.2 K in all three amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$ ($\text{X}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ and Cd) are comparable (table 1), whereas \bar{H} is significantly smaller and independent of x in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$. By contrast, ΔH at 4.2 K does not change significantly as a function of the alloying element X , i.e. it is nearly independent of electronic structure, of structural short-range order or of actual magnetic order.

The hyperfine field can be decomposed into three major contributions: $H = H_c + H_{op} + H_N$. It can safely be assumed that H is antiparallel to $\langle S_z \rangle_T$ i.e. that H is negative. $H_c \approx -340 \text{ kOe}$ represents the polarisation of the inner shells by the local moment; H_{op} is the own polarisation field as defined above; H_N is the vectorial sum of fields transferred from neighbouring atoms. H_N is expected to be strongly dependent on the local structure and on the specific magnetic order. In an amorphous matrix, H_N is thought to be largely distributed both in modulus and in direction.

The concentration-independent value for \bar{H} in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ suggests that $\bar{H}_N \approx 0$. This provides an estimate for $H_{op} \approx 230 \text{ kOe}$, which deviates clearly from the correlation between H_{op} and δ_{IS} established in crystalline alloys. The same systematics would predict $\bar{H}_{op} \approx 135 \text{ kOe}$ in the other amorphous alloys $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^{2+}$, implying again that $\bar{H}_N \approx 0$. These conclusions for \bar{H}_N are inconsistent with the linear relationship between H_N and T_C predicted for a RKKY model (Kropp *et al* 1979). Hence, a description of the hyperfine field at the S state RE by a common model for crystalline and amorphous

Magnetism in Eu-based amorphous alloys

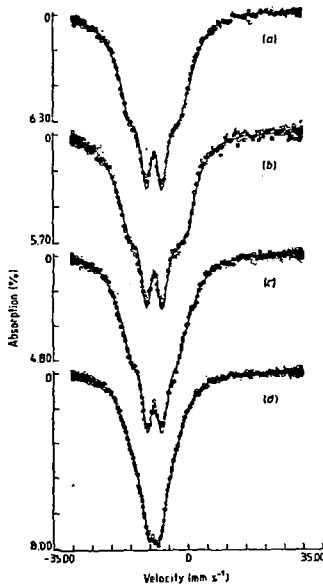


Figure 6. ^{151}Eu Mössbauer spectra of amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ at 4.2 K: (a) $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$; (b) $\text{Eu}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}$; (c) $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$; (d) $\text{Eu}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$. Full curves represent the best computer fit as given in the text and in table 1.

intermetallics appears to fail. As yet, to our knowledge, there are no other data in amorphous Eu or Gd alloys, allowing the establishment of any systematics.

The temperature dependence of the hyperfine field (H) distribution displays drastically different behaviour in the ferromagnetic alloys and in the re-entrant spin-glass system (figure 7). In the amorphous ferromagnets $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.71}\text{Cd}_{0.25}$ the average hyperfine field \bar{H} satisfactorily follows the spontaneous magnetisation. The reduced width $\Delta H/\bar{H}$ of the Lorentzian distribution of hyperfine fields increases smoothly with rising temperature (figure 2(c)). Such a temperature dependence of the hyperfine field distribution is typical for amorphous ferromagnetic materials with some disorder of the long-range magnetic interaction (Balogh and Vinçze 1978).

The occurrence of a double magnetic transition in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ is demonstrated microscopically by the anomalous temperature dependence of the average hyperfine field \bar{H} (figure 2(b)). Indeed \bar{H} does not follow the temperature dependence of $\sigma(T, 0)$. Similar observations were recently reported in the canonical spin glass AuFe by Lauer and Keune (1982). The reduced width $\Delta H/\bar{H}$ also presents an unusual temperature dependence (figure 2(c)).

M Maurer and J M Friedl

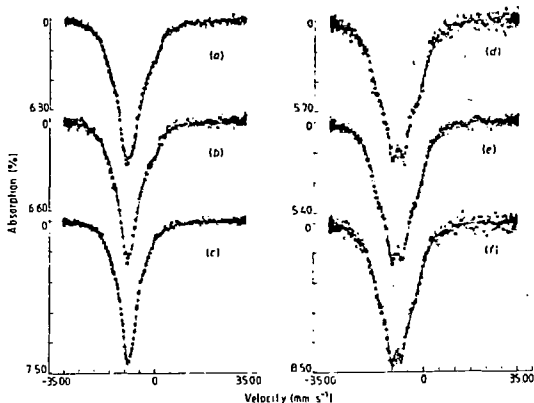


Figure 7. Temperature dependence of ^{152}Eu Mössbauer spectra in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$: (a) $T = 50\text{ K}$; (b) $T = 60\text{ K}$; (c) $T = 77\text{ K}$; and $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$: (d) $T = 50\text{ K}$; (e) $T = 60\text{ K}$; (f) $T = 70\text{ K}$. Full curves represent the best computer fit to data, including an hyperfine field distribution in a static picture (see text).

One can invoke two types of interpretation for these peculiar \bar{H} and ΔH temperature dependences (figures 2(b) and (c)); these are actually not exclusive of each other: (i) a *static* picture in terms of temperature-dependent magnetic order; (ii) a *dynamic* process involving relaxation of magnetic moments or clusters.

In the static picture, it is predicted that the local contribution to H , i.e. $(H_c + H_{op})$, will follow the temperature dependence of $\langle S_z \rangle_T$; therefore $\bar{H}_c + \bar{H}_{op}$ is described by a slightly flattened Brillouin curve $B_{7/2}$. Assuming a finite value for H_N , which would be of opposite sign ($H_N \geq 0$) to $H_c + H_{op} \leq 0$, one is led to the conclusion that \bar{H}_N is greater in the ferromagnetic range than in the spin-glass state. More precisely, by extrapolation of $\bar{H}(T)$ for $T > T_{SG}$ to $T = 0\text{ K}$ along a $B_{7/2}$ curve, one estimates that \bar{H}_N (ferromagnetic) $-\bar{H}_N$ (spin glass) $\approx 40\text{ kOe}$. Further analysis of the average field is unsafe when considering the poor experimental and theoretical knowledge of the contributions to H in the crystalline compound and *a fortiori* in amorphous metals.

In this model, the temperature variation of $\Delta H/\bar{H}$ may be explained *a priori*, without consideration of the absolute contributions to H . According to the former discussion, (§ 3.2), the temperature-independent value of $\Delta H/\bar{H}$ in the temperature range from T_{SG} to T_C (figure 2) corresponds to a régime of long-range interactions. This is typical for ferromagnetic order. On the other hand, in the spin-glass state ($T \leq T_{SG}$), one expects stronger interactions at short range. The observed increase of $\Delta H/\bar{H}$ with temperature is consistent with this statement. However, the full predicted behaviour of $\Delta H/\bar{H}$, i.e. a maximum at a temperature $T_m \approx 0.7 \times T_C \approx 98\text{ K}$, cannot be observed here because of the onset of the spin-glass to ferromagnetic transition at 52 K .

$\Delta H/\bar{H}$ is much greater in the ferromagnetic state of amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ than in the normal ferromagnets (amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$). This can be attributed to enhanced

Magnetism in Eu-based amorphous alloys

frustration of the ferromagnetic state in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$. T_{SG} would correspond to the temperature where frustration is equal in the ferromagnetic and spin-glass states.

An alternative interpretation of the spectral line shapes observed between 45 and 110 K in terms of spherical relaxation of magnetic clusters, as performed earlier in $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (Litterst *et al* 1982), is technically feasible. However, such an analysis suffers from large uncertainty owing to the unresolved spectral shapes and to the unknown static distribution function of H . The occurrence of a static distribution of H is nevertheless certain, as revealed at lower temperatures.

The data can be fitted using such a relaxation model and assuming a Brillouin dependence for \bar{H} ($\bar{H}(T=0) = 150$ kOe, $T_C = 131$ K) and a temperature-independent reduced width ($\Delta H/\bar{H} = 0.40$). One deduces from this procedure a relaxation rate (ν) whose temperature dependence (figure 8) is represented by a Fulscher law (Litterst *et al* 1982, Shrikman and Wohlfarth 1981):

$$\nu = \nu_0 \exp[-E_a/k(T - T_0)]$$

with $\nu_0 = 1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 18$ K and $T_0 = 32$ K.

In order to reconcile such an interpretation of the Mössbauer results with those from bulk measurements, it needs to be assumed that the relaxation of clusters would be blocked in the 'ferromagnetic' regime by the small field which is required even for AC measurements.

It can be stated at this stage that a relaxational interpretation of the intermediate temperature data is technically consistent. However, its physical validity cannot be ascertained because of the poor spectral resolution. It must be noted that if this model is true the fitted values of \bar{H} and ΔH , as reported in figure 2, are an 'artifact' of the fitting procedure using an unsuited static distribution. The first model implies a true phase transition at T_{SG} in the Edwards–Anderson definition. Conversely the second model describes the thermal evolution from ferromagnetism to spin glass by a slowing down of the relaxation. No definite argument in favour of either of these two models was obtained from the present data. On the contrary, none of the above concepts is able to account, alone, for the whole of the experimental data on the re-entrant amorphous spin-glass $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$.

In any case it is of interest to notice that in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ singularities are observed at both T_{SG} and T_C from local and bulk measurements. Indeed, in some other instances, e.g. $\text{Eu}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{S}$ (Litterst *et al* 1982), no anomaly could be observed from local moment measurements at T_{SG} . Experimental results on the temperature dependence of the hyperfine field in other systems would be desirable in order to elucidate the microscopic

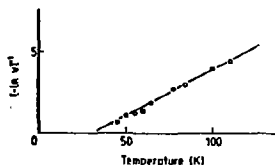


Figure 8. Plot of $(-\ln \nu)^{-1}$ versus temperature where ν is the relaxation frequency. ν is obtained by a computer fit of ^{151}Eu Mössbauer spectra in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$, with \bar{H} and ΔH constrained. The line corresponds to a fit by a Vogel–Fulscher law.

M Maurer and J M Friedl

mechanisms involved in re-entrant spin-glass transitions. Additional information on the present system might be obtained from frequency and field dependences of AC susceptibility and from external field studies of the hyperfine spectra.

The comparison of the magnetic properties of the present amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x$ alloys with their respective short-range structures (Maurer *et al* 1983) reveals that the two well-ordered amorphous alloys, i.e. $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$, are ferromagnets whereas amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$, which have a high structural disorder at short range, are spin glasses. However, on the basis of the ordering temperatures T_C or T_F and of the hyperfine field distributions at 4.2 K, one is led to conclude that the magnetic short-range order in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ is closer to ferromagnetism than amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$. The frustration responsible for the spin-glass state would occur primarily between 'ferromagnetic' clusters in amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$. Thus the connection between the structural short-range order and the magnetic properties is intricate.

We conjecture that a large non s density of state in amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ reduces the range of the magnetic coupling. As compared to amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{X}_x^*$ ($\text{X}^* = \text{Mg, Zn and Cd}$), where nearly free s electrons average out the topological fluctuations, a stronger directional disorder for the exchange field is expected in Al alloys. This feature is supported by resistivity measurements in amorphous $\text{Ca}_{1-x}\text{X}_x$ (Tsai *et al* 1982); indeed, the mean free path is anomalously reduced in $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x$ with respect to $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x$ or $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x$.

A comparison with $\text{Gd}_{1-x}\text{X}_x$ based amorphous alloys can be attempted at this stage. Keeping in mind the fact that these $\text{Gd}_{1-x}\text{X}_x$ alloys have a large non s density of state arising from 5d electrons (from Gd) or sp electrons (from $\text{X} = \text{C, Ga, Al, Au, Ag} \dots$) (Poon and Durand 1977, Buschow and Beekmans 1978, McGuire and Gambino 1979), it is clear that magnetic saturation is more easily reached in systems including noble metals ($\text{X} = \text{Ag and Au}$) than in those including only sp elements (C, Ga and Al). The former are soft ferromagnets whereas the latter present some characteristics of spin glasses (e.g. a larger distribution of α).

4. Conclusions

The magnetic properties of amorphous alloys with simple metal electronic structure are reported. By combination of bulk AC and DC magnetisation results and of hyperfine field distributions the following features are established: amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Zn}_{0.30}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}$ are soft, Heisenberg ferromagnets; the ordering temperatures ($T_C \approx 133$ K) are large by reference to crystalline EuX phases. Amorphous $\text{Eu}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}$ undergoes two magnetic transitions, i.e. from paramagnetic to ferromagnetic phases at $T_C = 131$ K, and a re-entrant spin-glass transition at $T_{SG} = 52$ K. Both transitions are consistently characterised from AC susceptibility and from the temperature dependence of the hyperfine field distribution. The amorphous alloys including aluminium ($\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$) reveal spin-glass transitions with lower ordering temperatures, e.g. $T_{SG} = 42$ K for $x = 0.30$. The comparative analysis of results allows the conclusion that the latter systems display highly frustrated magnetic structures, corresponding to concentrated spin-glass phases.

The similarity of the ordering temperatures observed in the alloys whose components possess two s electrons per atom (Eu, Mg, Zn and Cd) suggests an averaging-out of the spatial fluctuations of local structure and of magnetic exchange by the nearly free s electrons. The stronger frustration deduced for the aluminium alloys is tentatively attributed to a larger non s electron admixture to the conduction band. This might shorten the range of magnetic interactions and result in a more stringent relationship between

Magnetism in Eu-based amorphous alloys

exchange and short-range disorder. This mechanism could account for the broader distribution of exchange interactions demonstrated in the amorphous $\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys.

Acknowledgments

Magnetisation measurements were performed at the 'Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides' (Strasbourg). We acknowledge M F Ravet (LMSES), R Poinsoot and A Bonnenfant (CRN) for technical assistance.

References

- Balogh J and Vincze I 1978 *Solid State Commun.* **25** 695-8
 Buschow K H J 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2795-8
 Buschow K H J and Beekmans N M 1978 *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (London: Metals Society) pp 133-5
 Chappert J 1982 *Magnetism of Metal and Alloys* ed. M Cyrot (Amsterdam: North-Holland)
 Cajzek G, Fink J, Götz F, Schmidt H, Coey J M D, Redouillat J P and Lienard A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 2513-29
 Durand J 1980 *J. Physique Coll.* **C8** 609-17
 Friedl J M, Maurer M, Sanchez J P and Durand J 1982 *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** 821-36
 Handrich K 1969 *Phys. Status Solidi* **32** K55-9
 Hurd C M 1982 *Contemp. Phys.* **23** 469-93
 Kropp H, Zipf W, Dormann E and Buschow K H J 1979 *J. Magn. Magn. Mater.* **13** 224-30
 Kudo T, Egami T and Rao K V 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 2214-9
 Lauer J and Keune W 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1850-3
 Litterst F J, Friedl J M, Tholence J L and Holtsberg F 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 1049-66
 Luborsky F E 1980 *Ferramagnetic Materials* vol. 1, ed. E P Wohlfarth (Amsterdam: North-Holland) p 451
 Luborsky F E, Frischmann P G and Johnson L A 1980 *J. Magn. Magn. Mater.* **19** 130-7
 McGuire T R and Gambino R J 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 7653-5
 Manheimer M A, Bhagat S M and Chen H S 1981 *Phys. Rev. B* **26** 456-8
 ——— 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7737-9
 Maurer M, Friedl J M and Krill G 1983 *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** submitted for publication
 Nagel R S, Gubler U M, Hague C F, Krieg J, Lapka R, Oelhafen P, Güntherodt H J, Evers J, Weiss A, Moruzzi U L and Williams A R 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 575-8
 Nowik I, Dunlap B D and Wernick J H 1973 *Phys. Rev. B* **8** 238-41
 Poon S J and Durand J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 316-30
 Shrikman S and Wohlfarth E P 1981 *Phys. Lett.* **85A** 467-70
 Škriver H L 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1768-72
 Tsai C L, Hong J and Giessen B C 1982 *Rapidly Quenched Metals* vol. 2, ed. T Masumoto and K Suzuki (Sendai: Japan Inst. Met.) p 1327
 Van Steenwijk F J 1976 *PhD Thesis* University of Leiden
 Von Molnar S, McGuire T R and Gambino R J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7666-71
 Wagner D and Wohlfarth E P 1982 *Physica B* **112** 1-5
 Yeshurun Y, Salamon B, Rao K V and Chen H S 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1366-70

IV.5 - CONCLUSION

L'étude des propriétés magnétiques moyennes et hyperfines des alliages amorphes d'euporium (et de gadolinium), conduit aux principales conclusions suivantes.

Une grande diversité de phases magnétiques, (ferromagnétisme, verre de spin) est observée. Un système ayant a priori une structure électronique simple ($\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$) présente une transition double de verre de spin ré-entrant. Les trois amorphes composés d'éléments divalents ($\text{Eu}_{70}\text{Zn}_{30}$, $\text{Eu}_{75}\text{Cd}_{25}$, $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$) ont des températures de Curie très voisines ($T_c \approx 132$ K) qui ne sont corrélés ni à l'ordre structural à courte distance (c.f. Chapitre III) ni au détail de la distribution de l'intégrale d'échange. Par opposition au comportement des alliages amorphes et cristallins de gadolinium, les températures de Curie des amorphes d'euporium sont bien plus élevées que celles des composés cristallins. Cet ensemble de faits semble bien indiquer un comportement très itinérant des électrons de conduction dans les alliages ferromagnétiques d'euporium avec l'or, le zinc, le cadmium et aussi le magnésium. Une polarisation de spin uniforme, mesurée sur l'or, en est une preuve supplémentaire.

Des informations microscopiques originales ont été tirées des mesures d'effet Mössbauer sur ^{151}Eu (et ^{155}Gd). Une distribution aléatoire entre les directions du champ magnétique hyperfin et du gradient de champ électrique est observée dans tous les cas : cette constatation est assez naturelle pour des ferromagnétiques amorphes en l'absence d'anisotropie ionique mais est plus inattendue pour les verres de spin ($\text{Eu}_{1-x}\text{Al}_x$, $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$). Ceci démontre un couplage négligeable par les

interactions "magnétocristallines" entre le moment et la structure locale. Ce résultat est bien confirmé par les mesures d'aimantation qui montrent une saturation magnétique très franche, contrastant avec le comportement plus progressif d'amorphes contenant du gadolinium.

Par manque d'autres références dans les amorphes, l'interprétation des valeurs absolues des champs hyperfins est délicate à ce stade. Par contre, les variations thermiques de la distribution de champ fournissent une évidence supplémentaire de la transition double dans $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$, surtout par comparaison avec les ferromagnétiques normaux $\text{Eu}_{70}\text{Zn}_{30}$ et $\text{Eu}_{75}\text{Cd}_{25}$. C'est la première fois qu'une anomalie aussi marquée est observée pour la variation thermique du champ hyperfin moyen et surtout pour sa distribution. Une interprétation en termes de couplages à courte et à longue distance au-dessous et au-dessus de T_{SG} respectivement, est assez tentante, dans un tel cas de magnétisme localisé. Cependant, des effets dynamiques de relaxation sphérique peuvent aussi expliquer, en partie, les propriétés inhabituelles de cette phase ferromagnétique de $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$. La résolution spectrale limitée empêche, dans ce cas, de conclure en faveur de l'un de ces mécanismes.

Enfin, pour ce qui concerne les amorphes $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$ et $\text{Dy}_{65}\text{Al}_{35}$ (Chapitre suivant), il est intéressant de constater que les alliages $\text{TR}_{80}\text{Au}_{20}$ ont une tendance à l'ordre ferromagnétique ($\Delta J/J \approx 0$) alors que ceux avec l'aluminium $\text{TR}_{1-x}\text{Al}_x$ sont assez considérablement frustrés ($\Delta J/J$ grand).

Chapitre V

CHAPITRE V

MAGNETISME D'AMORPHES DE TERRES RARES EN PRESENCE D'ANISOTROPIE IONIQUE (TERRE-RARE AVEC ETAT ORBITAL NON S)

PLAN DU CHAPITRE

V.1. MODELES THEORIQUES D'ANISOTROPIE ALEATOIRE	154
1. Introduction	154
2. Le modèle d'anisotropie aléatoire dans une approximation de champ moyen pour un spin classique	156
3. Le modèle d'anisotropie aléatoire dans un calcul quantique	158
4. Résultats de simulations numériques	160
V.2. INTERPRETATION DE RESULTATS EXPERIMENTAUX AU MOYEN DES MODELES D'ANISOTROPIE ALEATOIRE	161
1. Mesures de chaleur spécifique	161
2. Spectroscopie Mössbauer	162
3. Propriétés magnétiques moyennes	163
V.3. TRANSITIONS ET PROPRIETES DYNAMIQUES D'AMORPHES EN PRESENCE D'EFFETS D'ANISOTROPIE ALEATOIRE	167
V.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES AMORPHES A BASE DE DYSPROSIUM	
1. But du travail	170
2. Crystal field effects and magnetic transition in amorphous Dy alloys from ¹⁶¹ Dy Mössbauer spectroscopy and bulk properties	175
V.5. CONCLUSION	210

V.1 - MODELES THEORIQUES D'ANISOTROPIE ALEATOIRE

V.1.1 - Introduction

Les propriétés magnétiques moyennes d'amorphes métalliques contenant des terres - rares non-S sont généralement décrites en première approximation par une théorie d'anisotropie aléatoire (Random Magnetic Anisotropy : RMA). Les modèles sont brièvement rappelés ici. Leurs insuffisances, qui ont déjà été soulevées à la section III.1.2, seront rediscutées dans la conclusion du présent chapitre, en connection avec les résultats présentés et les données structurales.

Dans l'hypothèse du RMA, il est supposé que chaque moment ionique possède un axe de facile aimantation dû aux effets de champ "cristallin", dont l'orientation est aléatoire dans l'espace, par rapport à un repère donné. Suivant l'importance du facteur d'anisotropie D (eq.III.7) et du terme d'échange $J(r_{ij})$ (eq.III.8), différentes structures magnétiques peuvent exister dont les formes idéales : aspéro-, speri-, asperi - magnétiques ... ont été classifiées par COEY [1978].

L'hypothèse selon laquelle les axes faciles ($D > 0$) sont orientés au hasard est confirmée par des simulations numériques de structures de type DRPHS (voir Chapitre III). Celles-ci suggèrent une distribution uniforme des angles d'Euler (θ, ϕ) repérant ces axes, ce qui équivaut à l'absence de texture ; par ailleurs, il n'y a pas de corrélation à courte distance entre les axes d'anisotropie locaux (fig. V.1) [COCHRANE et al 1978]. L'absence de texture magnétique des moments $4f$ est confirmée par les mesures moyennes et par spectroscopie Mössbauer : en effet, dans les films amorphes $DyFe_2$, l'intensité des transitions nucléaires de ^{161}Dy correspond à une distribution isotrope du champ hyperfin (et donc du moment $4f$) alors

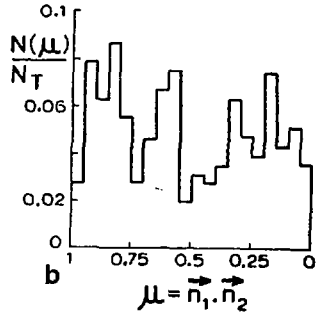
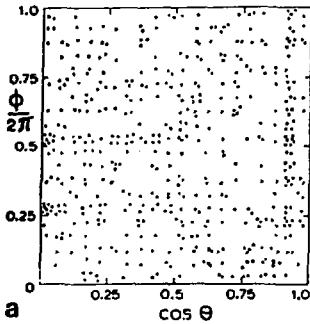


Fig.V.1 - a) distribution des axes d'anisotropie locaux dans la demi-sphère unité, calculée par une simulation numérique d'une structure DRPHS.

b) fonction de corrélation $N(\mu)/N_T$ des axes d'anisotropie locaux, repérés par leur vecteur directeur unité \vec{n}_1 et \vec{n}_2 [COCHRANE et al 1978].

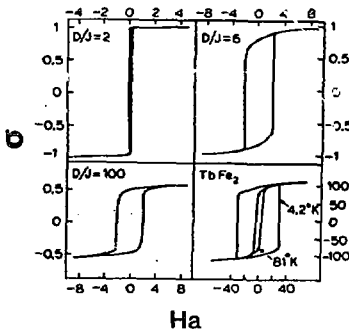


Fig.V.2 - Courbes d'hysteresis calculées pour diverses valeurs de D/J , comparées aux résultats expérimentaux dans $TbFe_2$ amorphe [COCHRANE et al 1978].

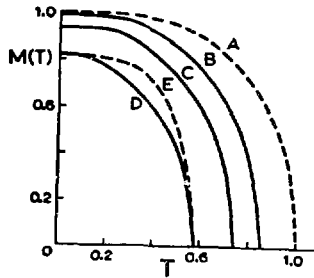


Fig.V.3 - Aimantation spontanée d'un alliage cristallin (A) et amorphe correspondant B : $\alpha = 0,4$; C : $\alpha = 0,8$; D : $\alpha = 1,6$; E : courbe A ramenée à la même échelle que la courbe D [COCHRANE et al 1978].

qu'une texture se manifeste nettement au site de ^{57}Fe [COEY et al 1976, REBOUILLAT et al 1977].

L'absence de corrélation à courte distance entre les axes faciles est plus délicate à prouver expérimentalement. Nos résultats sur les alliages amorphes avec des ions S (Eu^{2+} , Gd^{3+}) révèlent une distribution aléatoire des axes du champ hyperfin et du gradient de champ électrique, ce qui constitue une preuve indirecte de l'isotropie à moyenne distance. Par contre, la diffusion neutronique aux petits angles dans TbFe_2 [PICKART et al 1974, RHYNE 1979] et ErCo_2 [BOUCHER et al 1979, SCHWEITZER 1982] indique la présence de pseudo-domaines où les axes ne seraient pas orientés aléatoirement, même à basse température. Compte tenu de la nature de ces échantillons obtenus par pulvérisation et du fait qu'il y ait un élément porteur de moment 3d une généralisation d'un tel résultat est dangereuse. Cette discussion sur les corrélations magnétiques à courte distance n'est évidemment valable que si chaque moment possède un axe de facile aimantation (soit $-D \propto B_2^0 < 0$). En effet, si l'on suppose que certains ions ont un plan facile ($B_2^0 > 0$) les corrélations augmentent car chaque moment dispose d'un degré de liberté supplémentaire dans son plan pour optimiser l'alignement ferromagnétique.

V.1.2 - Le modèle d'anisotropie aléatoire dans une approximation de champ moléculaire pour un spin classique ($J \rightarrow \infty$).

Les propriétés magnétiques à $T = 0$ d'une assemblée de spins classiques soumis à des interactions d'échange et à un champ externe en présence d'une anisotropie uniaxiale, ont été traitées dans un modèle de champ moléculaire [CALLEN et al 1977]. L'Hamiltonien à un ion \mathcal{H}_i

(eq.III.7 et III.8) s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_i = - D J_{Z_i}^2 - \lambda_{\text{mol}} J_{Z'_i} \quad (\text{V.1})$$

avec le coefficient de champ moléculaire λ_{mol} défini par :

$$\lambda_{\text{mol}} = N J \langle J_Z \rangle + g \mu_B H_a \quad (\text{V.2})$$

où $\langle \rangle$ représente une moyenne spatiale.

Les axes Z_i , Z'_i , et Z sont respectivement les axes du champ cristallin, du moment local et de l'aimantation macroscopique ; N est le nombre de voisins, H_a un champ appliqué. J est défini à partir de l'eq.III.8 par :

$$J = \langle \sum_i J(r_{ij}) J_{Z_j} \rangle \quad (\text{V.3})$$

Introduisant un paramètre sans dimension α :

$$\alpha = D/NJ \quad (\text{V.4})$$

pour représenter l'importance relative des constantes d'anisotropie et d'échange, on arrive à un système d'équations auto-cohérent qui relie les angles $\theta_i = (Z'_i, Z)$ et $\pi_i = (Z_i, Z)$ aux paramètres α et H_a . Sa résolution fournit l'aimantation réduite $\langle \cos \theta_i \rangle$, (normalisée à l'aimantation correspondant à un alignement ferromagnétique de tous les moments) en fonction de H_a et de α à $T = 0$ K. La forme des cycles d'hysteresis varie suivant la grandeur de α (fig. V.2). Dans la limite d'une anisotropie infinie (par rapport à l'échange, soit $|\alpha| \rightarrow +\infty$), le comportement de l'aimantation réduite est donné par : (voir fig. V.7)

$$\langle \cos \theta_1 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{6\alpha} + \dots \quad \text{si } D > 0 \quad (V.5)$$

$$\langle \cos \theta_1 \rangle = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{6\alpha} \left(\frac{Ha}{\lambda J_2} + \frac{\pi}{4} \right) + \dots \quad \text{si } D < 0.$$

La présence de plans faciles avec $D < 0$ conduit à une aimantation réduite sensiblement plus élevée. Toutefois, si l'on considère le terme non-axial du champ cristallin ($|B_2^2/B_2^0| = \eta$) il faut distinguer deux types de sites : ceux où l'anisotropie dans le plan est grande ($|\eta\alpha| > 1$) qui se comportent alors comme des sites possédant un axe facile, de ceux où l'anisotropie dans le plan est faible ($|\eta\alpha| < 1$) qui s'apparentent à des plans faciles. Cette remarque souligne encore l'importance qu'il faut attribuer à la connaissance du paramètre ζ d'asymétrie η .

V.1.3 - Le modèle RMA dans un calcul quantique

Les propriétés magnétiques des systèmes avec anisotropie aléatoire ont été calculées en fonction de la température pour un spin quantique [HARRIS et al 1973, 1974]. La température d'ordre et l'aimantation spontanée sont sensiblement réduites (fig. V.3) par rapport à un système cristallin de référence (celui-ci est hypothétique dans une majorité de cas d'amorphes trempés). De plus, la variation thermique de l'aimantation spontanée subit un aplatissement (fig. V.3) analogue à celui couramment observé dans les amorphes ferromagnétiques du fait d'une distribution de l'échange (voir chapitre IV). L'intérêt de ces calculs quantiques s'applique surtout aux systèmes contenant des terres-rares légères (J entier ou/et petit).

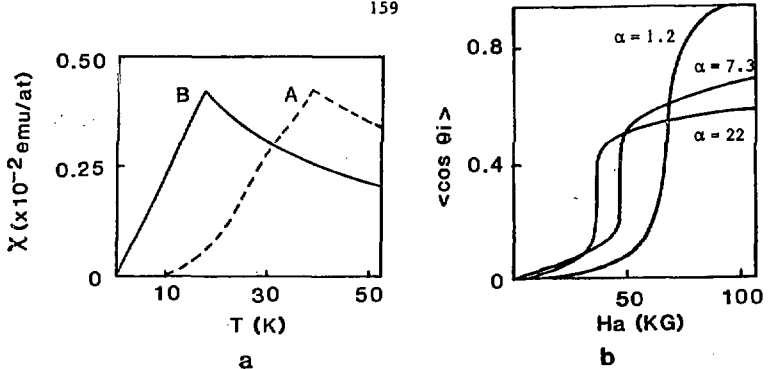


Fig.V.4 - a) Comparaison des courbes de susceptibilité d'un composé cristallin antiferromagnétique (A) avec son homologue amorphe (B) [FERRER et al 1979].

b) Aimantation réduite $\langle \cos \theta_1 \rangle$ en fonction du champ appliqué H_a d'un amorphe avec des interactions antiferromagnétiques, calculées pour trois valeurs de α et pour $T = 2$ K, $J = 15/2$, $J/k_B = -0.45$ K.

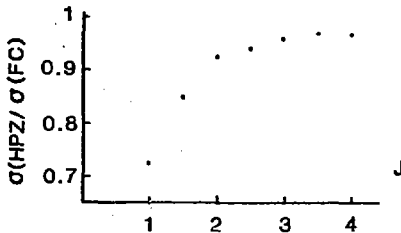


Fig.V.5 - Rapport $\sigma(\text{HPZ})/\sigma(\text{FC})$ des aimantations spontanées à $T = 2$ K pour un Hamiltonien uniaxial HPZ ($\sigma(\text{HPZ})$) et non-axial ($\sigma(\text{FC})$), avec une distribution uniforme de η_{FC} en fonction du moment angulaire total J , avec $\alpha = 1$ [HERNANDEZ et al 1980].

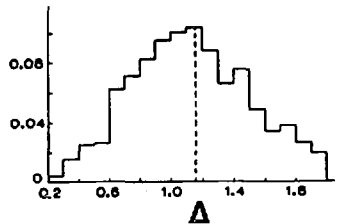


Fig.V.6 - Distribution de l'éclatement total Δ des niveaux de champ cristallin pour $J = 1$ calculée dans un modèle d'amas DRPHS de 719 atomes [COCHRANE et al 1981].

Le cas où le couplage entre les moments est antiferromagnétique ($J < 0$) a aussi été analysé [FERRER et al 1979]. Les cycles d'hysteresis se caractérisent alors par la présence d'une transition de type métamagnétique ; la température d'ordre est très fortement réduite par rapport à la température de Néel du système cristallin correspondant (fig. V.4). Une autre extension du modèle original de Harris Plischke Zuckermann a été effectuée [HERNANDEZ et al 1980] pour tenir compte du terme non axial (B_2^2) du champ cristallin. Un calcul entrepris pour une distribution uniforme du paramètre d'assymétrie η^{FC} (voir eq.III.10), démontre que l'aimantation spontanée et la température d'ordre subissent une diminution supplémentaire par rapport à la limite uniaxiale, cet effet n'étant toutefois sensible que pour les ions avec J petit (fig. V.5).

V.1.4 - Résultats de simulations numériques

Les techniques de simulation numérique ont été exploitées afin de prédire certaines propriétés physiques dans un arrangement de type DRPHS.

Un calcul semi-classique des niveaux de champ cristallin, basé sur un modèle de charges ponctuelles [COCHRANE et al 1974] conduit aux conclusions essentielles suivantes : les termes d'ordre supérieur à 2 (soit 4 et 6) de l'Hamiltonien sont négligeables (au moins d'un ordre de grandeur plus faible) par rapport au terme d'ordre 2, par ailleurs la distribution de ce terme d'ordre 2 ne présenterait qu'une largeur très faible (2 %) devant la valeur moyenne. Cependant, un calcul quantique pour $J = 1$ et $J = 4$ [COCHRANE et al 1975] prédit une distribution de l'éclatement total Δ dû au champ cristallin sensiblement plus large (fig. V.6). Un schéma particulier de niveaux de champ cristallin peut

induire une instabilité du ferromagnétisme pour J petit (avec $J > 0$) au-delà d'une valeur critique de α . Par contre, on rejoint le cas classique pour J grand.

V.2 - INTERPRETATION DE RESULTATS EXPERIMENTAUX AU MOYEN DES MODELES RMA

La chaleur spécifique et la spectroscopie Mössbauer méritent une attention particulière car ces expériences effectuées en champ appliqué nul, évitent toute perturbation de la symétrie du système par la mesure.

V.2.1 - Chaleur spécifique

La contribution magnétique C_p^m à la chaleur spécifique d'amorphes à base de dysprosium [COEY et al 1978, Von MOLNAR et al 1982] ne présente pas d'anomalie de Schottky décelable à la température T_f de la transition magnétique. Ce résultat, qui est comparable aux observations dans les verres de spin, démontre que la transition n'est pas normale de 2^{ième} ordre. L'entropie magnétique au voisinage de T_f est proche de $R \ln 2$ (R est la constante des gaz parfaits) ce qui correspond à une situation de spin effectif $1/2$: ce résultat confirme bien que dans cet alliage à base de Dy le niveau fondamental est un doublet de Kramers isolé et que la population des niveaux excités du champ cristallin est négligeable jusqu'à une température largement supérieure à T_f ($T_f \approx 18$ K dans ce cas précis de $Dy_{41}Cu_{59}$). Une forte contribution à C_p^m , linéaire en température (160 à 150 m J/K² mole de Dy) est mesurée à basse température ($T \ll T_f$). Ce phénomène, correspondant à des excitations à un ion

avec une densité d'état constante, est attribué à l'orientation aléatoire du champ moléculaire (H_{mol}) par rapport aux axes du champ cristallin.

Cet effet introduit une contribution :

$$\frac{d C_p^m}{dT} = \frac{\pi^2 N k_B^2}{12 g \mu_B H_{\text{mol}} J_2} \quad (V.6)$$

La valeur de H_{mol} déduite de ces expériences est en bon accord avec celle évaluée à partir de θ_p dans l'approximation de champ moléculaire [Von MOLNAR et al 1982]. Néanmoins une déviation par rapport à une distribution uniforme des angles du champ moléculaire et du champ cristallin conduit à une forme analogue à l'eq. V.6 ; il est donc bien clair que cette méthode moyenne est assez peu sensible pour arriver à des conclusions définitives.

V.2.2 - Spectroscopie Mössbauer de ^{161}Dy

Le caractère local des interactions hyperfines représente un intérêt primordial en complément des propriétés macroscopiques. La valeur moyenne du champ hyperfin et sa faible distribution prouvent que les ions Dy^{3+} sont dans un état orbital fondamental $J_2 = 15/2$ quasiment pur. Ceci démontre donc indubitablement que la réduction du moment macroscopique provient de la structure aspéromagnétique ($\langle \cos \theta_1 \rangle \approx 0,5$ eq.V.5) [COEY et al 1976, ARRESE - BOGGIANO et al 1976]. A priori, ce résultat peut donc être considéré comme la preuve du modèle RMA avec $D > 0$ (eq. III.7 et V.1). Ainsi qu'il sera exposé plus bas, il n'en constitue cependant pas un argument irréfutable.

Il a été prétendu que la démonstration directe de la validité du RMA était apportée par la réduction significative de l'interaction quadrupolaire (-25 %) par rapport à l'ion libre) et par sa faible

distribution dans les amorphes de dysprosium [COEY et al 1976]. Cette observation a été attribuée à une corrélation angulaire précise entre les directions du gradient de champ électrique provenant des charges ioniques voisines q_z^{lat} et de B_2^0 , ce qui équivaut à une prédominance du terme axial d'ordre 2 (eq. III.6, III.9). Comme exposé dans la suite (V.4) ces arguments ne résistent pas à notre examen plus approfondi des effets de champ cristallin.

V.2.3 - Propriétés magnétiques moyennes

Un ajustement des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué et de la température permet d'évaluer les paramètres physiques d'un système amorphe (D , α , ...) à l'aide d'un modèle RMA. Une telle démarche a été appliquée à de nombreux alliages de terres-rares comportant des métaux non-magnétiques (table V.1, fig. V.7). Généralement, le coefficient α ainsi déduit n'est pas très grand, même dans le cas des terres-rares lourdes.

Des études plus récentes de BIERI et al [1982], EICHLER et al [1982] ainsi que nos résultats de gradient de champ électrique régnant au noyau d'ions $S^{151}\text{Eu}$, $S^{155}\text{Gd}$ (Chapitre III) et $S^{174}\text{Yb}$ [WESCHENFELDER et al 1983 - CZJZEK et al 1983] démontrent directement l'importance des termes non axiaux et du signe réel de B_2^0 . Dans un but de comparaison, la valeur moyenne de D a été estimée à partir du module moyen $|q_z|$ du gradient de champ électrique. Les quantités sont en effet directement proportionnelles, suivant la relation [OFER et al 1968] :

$$\frac{4 D}{3 \alpha_J \langle r_{4f}^2 \rangle} = - q_z \frac{(1 - \sigma_2)}{(1 - \gamma_\infty)} \quad (V.7)$$

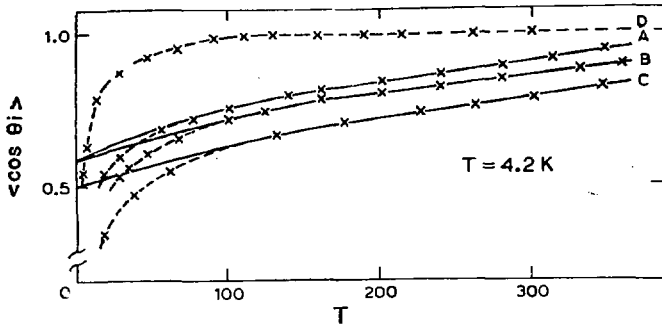


Fig.V.7 - Courbes d'aimantation réduite $\langle \cos \theta_1 \rangle$ en fonction du champ appliqué H_a dans les amorphes TRAg : A : TbAg, B : HoAg, C : DyAg, D : GdAg. Les courbes continues résultent d'un ajustement (voir table V.1) [FERRER et al 1978].

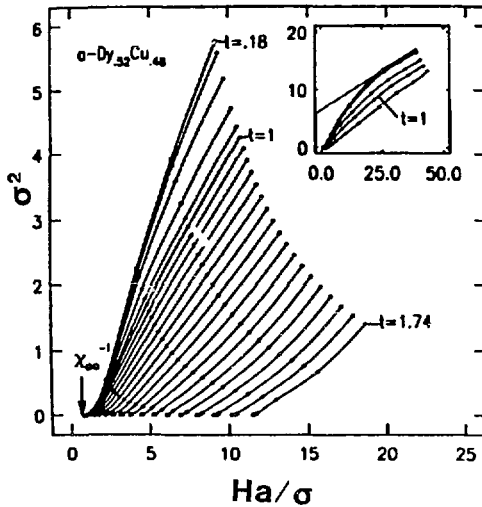


Fig.V.8 - Tracés d'Arrot σ^2 en fonction de H_a/σ (σ représente l'aimantation) dans le film amorphe $\text{Dy}_{52}\text{Cu}_{48}$. t est la température réduite $t = T/T_f$ avec $T_f = 23\text{ K}$ [Von MOLNAR et al 1982].

Table V.1 : Paramètres d'anisotropie uniaxiale D et coefficient α (eq.V.4) déduits de propriétés magnétiques moyennes d'amorphes métalliques de terres-rares non S

Alliage	D (K)	α	Modèle	Référence
Tb ₅₀ Ag ₅₀	4,0	2,5	HPZ* uniaxial	FERRER et al 1978
Dy ₅₀ Ag ₅₀	3,0	7,5	"	"
Ho ₅₀ Ag ₅₀	1,5	3,3	"	"
Tb ₈₀ Au ₂₀	14,2	1,9	"	BERRADA 1981
Dy ₈₀ Au ₂₀	12,1	2,5	"	"
Ho ₈₀ Au ₂₀	9,1	8,5	"	"
Er ₈₀ Au ₂₀	8,2	11,4	"	"
Tm ₈₀ Au ₂₀	6,7	39	"	"
Tb ₇₅ Au ₂₅	6	0,9	"	SELLMYER et al 1980
Cu ₅₀ Y _{50-x} Dy _x	21	-	FC* avec P(η^{FC})	BIERI et al 1982
Dy ₄₁ Cu ₅₉	3	1,4	HPZ uniaxial	COEY et al 1978
Dy ₅₂ Cu ₄₈	1,5	0,5	"	Von MOLNAR et al 1982
Dy ₅₄ Au ₄₆	2,8	1,5	"	"
Dy ₃₂ Ni ₆₈	5,1	4,4	"	"
Cu ₅₀ Zr ₄₀ Tb ₁₀	11,6	28	"	GRUZALSKI et al 1979
Pr ₂₁ Ag ₇₉	100	-	FC; $\eta^{FC} = -0,6$	BORCHI et al 1981
Pr _x La _{8-x} Au ₂₀	18	-	FC; $-1 \leq \eta^{FC} \leq 0,8$	BERRADA 1981

* HPZ : HARRIS PLISCHKE ZUCKERMAN - voir COCHRANE et al 1978

FC : FERT CAMPBELL 1978

Table V.2 : Coefficient moyen D au site d'une terre-rare estimé à partir du module moyen du gradient de champ électrique $|q_z|$ au noyau d'une terre-rare S (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Gd^{3+}).

Alliage	Noyau	$ D $ (K)	Signe de D	Référence
$\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$	^{155}Gd	8,4	-	Chapitre III
$\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$	^{151}Eu	8,4	-	"
$\text{Eu}_{70}\text{Al}_{30}$	"	5,7	+ et -	"
$\text{Eu}_{80}\text{Ga}_{20}$	"	5,1	+ et -	"
$\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$	"	3,6	+ et -	"
$\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$	^{174}Yb	7,2	+ et -	WESCHENFELDER et al 1983
$\text{Yb}_{80}\text{Ag}_{20}$	"	4,5	+ et -	"
$\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$	"	5,4	+ et -	"

où α_j est le facteur de Stevens de l'ion considéré ($-0,00635$ pour Dy^{3+}), $\langle r_{4f}^2 \rangle$ est le carré moyen du rayon de la couche 4f, et σ_2 et γ_{∞} sont respectivement des coefficients d'écrantage pour l'ion libre et d'anti-écranage pour les charges électrostatiques voisines. Bien que la connaissance des facteurs σ_2 et γ_{∞} soit assez peu précise, une valeur indicative de D peut être évaluée à partir de q_z (table V.2) avec une valeur raisonnable pour le rapport $(1 - \sigma_2) / (1 - \gamma_{\infty}) \approx 112$ [FRIEDT et al 1979].

La confrontation des résultats reportés aux tables V.1 et V.2 démontre clairement le désaccord entre les valeurs de D déduites des propriétés moyennes (à l'aide du pseudo Hamiltonien RMA) et celles mesurées physiquement à partir des interactions hyperfines : la différence est significative non seulement pour la grandeur mais aussi pour le signe de D. Par conséquent, il est impossible d'attribuer à D obtenu à partir des mesures moyennes une signification physique microscopique en termes de champ cristallin B_2^0 . Cette conclusion est aussi confirmée par nos calculs des effets de champ cristallin pour l'ion Dy^{3+} présentés ci-dessous qui prouvent que les valeurs et le signe de B_2^0 et B_2^2 estimés à partir de q_z et η sont acceptables (section V.4).

V.3 - TRANSITIONS DE PHASE ET PROPRIETES DYNAMIQUES D'AMORPHES EN PRESENCE D'EFFETS D'ANISOTROPIE IONIQUE

Les transitions de phase dans les systèmes désordonnés possèdent en général des caractéristiques inhabituelles, qui se manifestent par un comportement critique anormal et par des effets dynamiques.

Sur ces points précis, les systèmes comportant des effets d'anisotropie ionique ont été beaucoup moins étudiés que les verres de spin.

Des calculs théoriques [PELCOVITS et al 1978, AHARONY et al 1980] prévoient des exposants critiques δ (section IV.4.c) particuliers en présence d'anisotropie (α grand).

Une étude expérimentale de films amorphes de gadolinium ($\alpha \approx 0$) et de dysprosium ($\alpha > 1$) [Von MOLNAR et al 1982] montre clairement la différence de comportement entre les ions S et non S : dans le cas $\alpha > 1$, les prédictions théoriques, en ce qui concerne l'exposant critique et l'absence de moment spontané à toute température, sont assez bien vérifiées (fig. V.8).

Les amorphes de terres-rares non S présentent de la "viscosité" magnétique à basse température ($T < T_f$). Des effets de traînage et de décroissance de l'aimantation remanente isotherme sont souvent observés. Le temps de renversement (τ^r) des domaines, estimé à partir de variations thermiques (10^{-6} à 10^3 s) est exceptionnellement lent. On ne peut pas exclure que la forme physique de l'échantillon qui est liée à la méthode de préparation (par trempe, BERRADA 1981 ou par déposition, COEY et al 1981) soit exempte d'influence, surtout si l'on considère la différence de plusieurs ordres de grandeurs sur la valeur de τ^r dans des amorphes chimiquement comparables ($\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{Dy}_{41}\text{Cu}_{59}$).

Des phénomènes dynamiques ont également été signalés au-dessus de la température d'ordre ($T > T_f$). La température du pic de susceptibilité alternative varie avec la fréquence de mesure [BERRADA 1981]. La diffusion élastique neutronique aux petits angles prouve que la longueur de corrè-

lation magnétique augmente à l'approche de T_f à partir des hautes températures sur une large zone. Toutefois, aucune divergence n'apparaît à T_f , ce qui exclut une transition coopérative normale du 2ème ordre [RHYNE 1979]. L'absence d'anomalie de Schottky [Von MOLNAR et al 1982] confirme encore que l'établissement de l'ordre correspondrait plutôt à un gel de type verre de spin (Chapitre IV).

En conclusion, il semble que le comportement dynamique à $T > T_f$ des systèmes RMA soit assez semblable à celui des verres de spin (ou des micromagnétiques), en dépit d'un mécanisme de frustration radicalement différent. Une telle similitude est en partie vérifiée pour des verres d'oxydes contenant des ions S (Mn^{2+}) ou non S (Fe^{2+}) qui suivent des comportements analogues en fonction du temps caractéristique de la mesure [SANCHEZ et al 1983].

On peut aussi émettre l'hypothèse d'une énergie d'activation E_a (voir section IV.4.c) de la loi de Fulscher particulièrement élevée en présence d'anisotropie ionique. En effet, dans la mesure où les "domaines" sont petits, E_a doit être assez comparable à DJ_z^2 , soit typiquement de quelques centaines de Kelvin.

V.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES AMORPHES DE DYSPROSIUM

V.4.1 - But du travail

L'étude des propriétés magnétiques moyennes et hyperfines d'amorphes de terres-rares non-S comprend deux pôles d'intérêt principaux : le premier concerne les effets de champ "cristallin" qui sont étroitement liés à la symétrie de la structure locale, le deuxième porte sur l'évolution des propriétés magnétiques en présence d'anisotropie aléatoire, avec une attention plus particulière pour d'éventuels phénomènes dynamiques au voisinage de la transition.

a) *Effets de champ cristallin*

Les informations structurales que l'on peut tirer d'une interprétation des effets du champ cristallin (quadratique) sur une terre-rare non-S ne diffèrent pas fondamentalement de celles sur le gradient de champ électrique au site d'une terre-rare S (eq.V.7). Toutefois les fonctions d'ondes électroniques dépendent de tous les termes du champ cristallin (d'ordre 2, 4, 6) ce qui peut donner éventuellement accès aux symétries locales à un ordre supérieur à 2 ; inversement, et ceci représente une contribution originale du présent travail, il est possible de tester la validité de l'approximation quadratique communément admise pour les amorphes par l'étude comparée des alliages comprenant des éléments S et non-S.

Par ailleurs, chaque terre-rare non-S se comporte différemment vis-à-vis du champ cristallin, suivant la valeur du moment angulaire total J et suivant la grandeur et le signe des coefficients

de Stevens α_J , β_J , γ_J . Ceci implique une sensibilité préférentielle à certaines symétries qui est propre à chaque élément terre-rare selon la valeur des paramètres atomiques. Dans cette optique, le dysprosium trivalent (état $^6H_{15/2}$) est peu sensible à la symétrie locale, puisqu'un doublet de Kramers fondamental $|J_z = \pm 15/2\rangle$ quasiment pur est observé dans la plupart des composés et des alliages, indépendamment de la symétrie du site cristallographique. Cette propriété est en fait avantageuse dans un milieu amorphe car, malgré des symétries basses et distribuées, la distribution des paramètres mesurables (champ hyperfin, moment local, gradient de champ électrique ionique) n'est pas excessivement large. Par ailleurs, la spectroscopie Mössbauer de ^{161}Dy étant praticable jusqu'à des températures assez élevées (300 K), on peut aisément avoir accès aux états fondamentaux et excités du système étudié. Ces caractéristiques justifient une étude approfondie des alliages amorphes à base de dysprosium.

b) *Transitions de phases et effets dynamiques*

Ce domaine demeure encore très controversé dans les systèmes verres de spin et il est pratiquement vierge dans les milieux amorphes en présence d'effets d'anisotropie aléatoire. Dans une étude préliminaire d'amorphes terre-rare-or (préparés par la méthode piston-enclume) [SANCHEZ et al 1981] nous avons observé des spectres Mössbauer de ^{161}Dy au-dessus de T_f qui correspondaient pratiquement à la superposition d'une raie centrale paramagnétique et d'un spectre magnétique hyperfin. Ce comportement pouvait être attribué à une inhomogénéité

générité des échantillons (liée à la méthode de préparation). Cette inhomogénéité est confirmée de façon indépendante par les propriétés moyennes [BERRADA 1981]. Des résultats similaires d'effet Mössbauer de ^{161}Dy dans DyAg (préparé par pulvérisation cathodique) ont été interprétés de façon erronée en invoquant un processus de relaxation uniaxiale [CHAPPERT et al 1982].

Le rôle déterminant de l'homogénéité chimique dans le mécanisme de la transition verre de spin (par exemple AuFe) est bien établi actuellement [MYDOSH 1981, MORGOWNIK et al 1983]. Il apparaît clairement que le comportement des amorphes de terres-rares non-S est aussi très sensible à l'état métallurgique des échantillons. Un soin particulier a donc été porté ici en vue d'obtenir des rubans macroscopiquement homogènes. Moyennant ces précautions, un comportement microscopiquement cohérent a été mis en évidence dans tous les systèmes étudiés, ce qui permet de proposer raisonnablement la généralisation de nos résultats.

V.4.2 - Méthodologie de l'étude

La connaissance préalable des termes B_2^0 et B_2^2 à partir des résultats de gradient de champ électrique (Chapitre III) s'avère nécessaire à l'analyse théorique des résultats ; nos travaux représentent la première démarche expérimentale dans cette direction. Dans l'absolu, il est ainsi possible de tester la validité de l'approximation d'un champ cristallin quadratique. D'autre part, par la comparaison de trois systèmes DyAu, DyGa et DyAl possédant des distributions différentes

de B_2^0 (en signe) et de $|B_2^2/B_2^0|$, on peut directement évaluer la sensibilité des fonctions d'onde électroniques du dysprosium par rapport aux distributions de symétries locales.

Par ailleurs, les propriétés d'échange magnétique des amorphes de dysprosium peuvent être valablement comparées à celles des systèmes correspondants d'ion S, (d'europium, voir Chapitre IV, ou de gadolinium données existant dans la littérature) afin de mieux cerner les conséquences de l'anisotropie aléatoire.

Enfin, les valeurs de B_2^0 , B_2^2 et du champ moléculaire déterminées expérimentalement, bien qu'étant approximatives, peuvent servir de base à un calcul quantique des fonctions d'onde électroniques. Cette démarche a été appliquée avec succès et a permis de vérifier la cohérence de l'ensemble des résultats sur les ions S et non-S.

Les résultats expérimentaux sont exposés et discutés dans l'article qui suit (V.4.3).

V.4.3 - CRYSTAL FIELD EFFECTS AND MAGNETIC TRANSITION IN AMORPHOUS Dy ALLOYS
FROM ^{161}Dy MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND BULK PROPERTIES

M. MAURER, J.M. FRIEDT

CENTRE DE RECHERCHES NUCLEAIRES B.P.20 67037 STRASBOURG Cedex (France)

(Soumis pour publication)

Abstract :

¹⁶¹Dy Mössbauer spectroscopy as well as static and dynamic magnetic bulk properties are reported for the amorphous alloys Dy₈₀Au₂₀, Dy₈₀Ga₂₀ and Dy₆₅Al₃₅. The bulk properties demonstrate the onset of an asperomagnetic state via a spin-glass like transition. The temperature dependences of the hyperfine parameters and of their distributions below T_f is interpreted in the molecular field approximation using a non-axial quadratic crystal field model, with parameters B₂⁰, B₂² estimated from electric field gradient data at S-state RE ions (RE = Eu²⁺, Gd³⁺) in the corresponding RE_{1-x}X_x amorphous alloys (X = Au, Ga, Al). The unusual behaviour of the hyperfine spectra above T_f is assigned to relaxation of Dy moments. This originates from magnetic short range order above T_f, similar to other frustrated magnetic materials.

1. INTRODUCTION

Magnetism of amorphous rare-earths (RE) alloys is usually described by random magnetic anisotropy models. To first approximation, crystalline electric field (CEF) at non-S state RE ions reduces to quadratic terms (B_2^0 and B_2^2) with a frame oriented at random on every atomic site [COCHRANE et al 1974, COCHRANE et al 1978, FERT and CAMPBELL 1978]. Treating magnetic interactions in the molecular field (H_{mol}) approximation, the single ion Hamiltonian writes :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_m = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 - g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}_{mol} \quad (1)$$

O_2^0 and O_2^2 are Stevens equivalent operators, given by Hutchings [1964], g_J is the Landé factor, μ_B the Bohr magneton and \vec{J} the RE total angular momentum vector.

FERT and CAMPBELL [1978] have demonstrated that an uniaxial approximation ($B_2^2 = 0$) with B_2^0 negative [HARRIS et al 1973, referred as HPZ] provides correct description of magnetism for heavy rare-earths with large J quantum number (Tb, Ho, Dy) whereas the consideration of the non-axial term (B_2^2) is required for light RE elements (Pr, Ce, Nd) [BORCHI and De GENNARO 1982].

Bulk magnetic properties of heavy RE amorphous alloys follow the HPZ theory but this agreement is of limited significance [COCHRANE et al 1978, Von MOLNAR et al 1982]. Specific heat data in Dy base films with Cu, Ag, Au are consistent with a random orientation between \vec{H}_{mol} and \vec{J} and with a well-isolated ground Kramers doublet [COEY and Von MOLNAR 1978, Von MOLNAR et al 1982].

The most direct evidence for the validity of the HPZ model for heavy RE has been based on ^{161}Dy Mössbauer spectroscopy results [COEY et al 1976, ARRESE-BOGGIANO et al 1976, COCHRANE et al 1978, CHAPPERT et al 1980] : The hyperfine field H is close to the Dy^{3+} ionic 4f value ($H_{4f} \approx 6200$ kOe), indicating a nearly pure $|J_z = 15/2\rangle$ ground state. The significant reduction observed for the quadrupole interaction ($eqQ \approx 100$ mm/s) as compared to the ionic value ($eq_z^{\text{ion}}Q \approx 140$ mm/s) and the narrow distribution of the quadrupole interaction have been interpreted as an evidence for a "lattice" electric field gradient (EFG) $eq_z^{\text{lat}}Q$ adding antiparallel to the ionic 4f EFG $eq_z^{\text{ion}}Q$. The coincidence of lattice z and ionic Z axes at all Dy sites which is deduced from such an interpretation demonstrates by itself that J_z is along the B_2^0 axis (i.e. q_z axis : see Eq.6), as is assumed in the HPZ approximation.

This analysis is reconsidered in the present work in view of our knowledge of the lattice EFG tensor (represented by the principal component q_z^{lat} and the asymmetry parameter η^{lat}), which allows direct testing of the model. The requested information is drawn from q_z^{lat} , η^{lat} data at S-state RE ions in the corresponding $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ amorphous alloys of europium and gadolinium [MAURER et al 1983]. These results also provide a direct determination of the quadratic CEF parameters B_2^0 and B_2^2 . Temperature dependent bulk and Mössbauer data in three alloys displaying different local symmetries are analyzed with these CEF values ; the proper distributions of B_2^2 and the actual sign of B_2^0 are required in order to provide a satisfactory representation for the distribution of the hyperfine field and of the quadrupole interaction in the ordered phases.

The unusual temperature dependence of the ^{161}Dy Mössbauer spectra above T_f is assigned to cubic relaxation phenomena; consistent with bulk properties, these may arise from the presence of magnetic clusters above T_f , similar to magnetic short-range order effects in spin-glasses [MORGOWNIK and MYDOSH 1981 and 1983].

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Amorphous alloys were prepared by melt spinning under argon gas, as described elsewhere [MAURER et al 1983]. The same ribbons are used for all experiments. AC susceptibility is recorded at 3.5 KHz as a function of temperature using a lock-in amplifier.

Several ribbons of each alloy are measured separately in order to check for homogeneity. Magnetization is determined by the extraction method, using a superconducting magnet. DC susceptibility is measured with the help of a Faraday balance (Oxford Instruments), operating at a field of 8.45 kG and at a gradient of 100 G/cm.

^{161}Dy Mössbauer spectra are run with a $^{160}\text{Gd}^{162}\text{DyF}_3$ source kept at room temperature (experimental line width $W_0 \approx 4$ mm/s). Either Xe- CO_2 or Ge detectors are employed, according to the activity of the source. Least square computer fitting of the static spectra is achieved by addition of several 16-lines magnetic subspectra; the component intensities correspond to the isotropic situation. Various polynomial distributions of the hyperfine field and of the quadrupole interaction were tested. A histogram fit was also used in order to check for consistency of the analytical distributions. In all

samples, at any temperature well below T_f ($T \leq 32$ K), very satisfactory fits are obtained using a truncated cubic probability for $x = H$ or eqQ (i.e. $P(x) = P(x_{\max} - n\Delta x) \propto \left[1 - \left(\frac{n}{10}\right)\right]^3$ for $0 \leq n \leq 10$ and $P(x) = 0$ elsewhere) and fitting x_{\max} and Δx (resp H_{\max} or eqQ $_{\max}$, and ΔH or ΔeqQ) (see also fig.9). Around and above T_f , relaxation effects are taken into consideration using closed form formulas established by WICKMAN [1966] in the uniaxial case or by AFANAS'EV ONISHCHENKO [1976] and LITTERST et al [1979] in the cubic case. Notice that the analytical formulas used here are not strictly valid for ^{161}Dy cubic relaxation in view of the non-vanishing quadrupole interaction. However, this effect is negligible since quadrupole interactions represent a perturbation to magnetic splittings and because of unresolved spectral shape in the regime of intermediate relaxation rates ($T \geq 45$ K). Strict consideration of quadrupole effects would imply prohibitive computer time, connected with the diagonalization of a 216 rank matrix for every couple of H and eqQ values.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. Bulk magnetic properties

In all three $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ alloys ($X = \text{Au}, \text{Ga}, \text{Al}$) under consideration, the AC susceptibility (χ_{ac}) displays a sharp cusp at a temperature T_f (Fig.1, Table 1) as is typical for spin-glass transitions.

DC susceptibility (χ_{dc}) follows a Curie-Weiss law at high temperature, i.e. $T \geq 85$ K (Fig. 1). The paramagnetic moments (μ_p) are in fair agreement with the free-ion value for Dy^{3+} : $\mu_p^{fi} = 10.64 \mu_B / \text{Dy}^{3+}$ (Table 1). The positive paramagnetic Curie temperatures θ_p (Table 1)

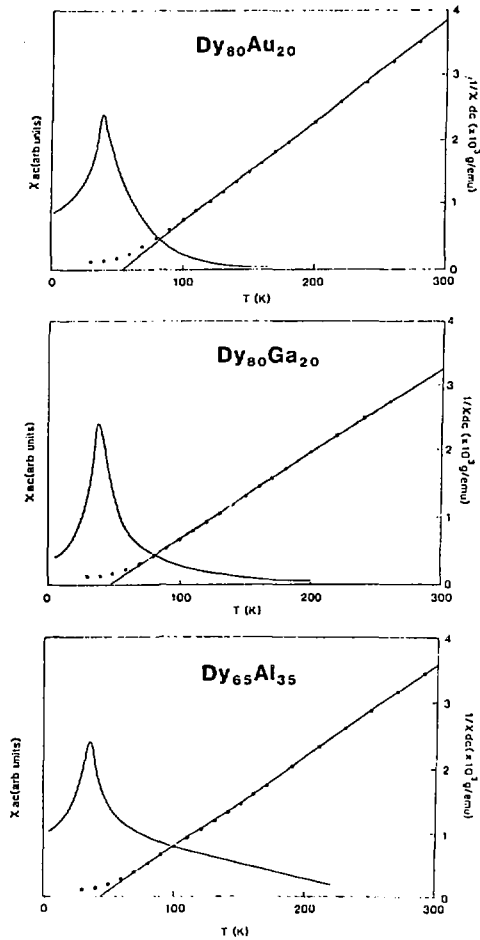


Fig. 1 : X_{ac} (arbitrary units) and $1/X_{dc}$ (right hand scale) versus temperature in Dy base amorphous alloys.

Table 1 : Bulk magnetic properties of amorphous $Dy_{1-x}X_x$ alloys. The temperatures T^* are scaled with the de Gennes factor from the Curie temperatures of corresponding amorphous $Gd_{80}X_{20}$ alloys : a) Poon and Durand 1977 b) Buschow and Beekmans 1978

	$Dy_{80}Lu_{20}$	$Dy_{80}Ga_{20}$	$Dy_{65}Al_{35}$
θ_p (K)	54 ± 1	48 ± 1	44 ± 1
μ_p (μ_B/Dy^{3+} at)	10.4 ± 0.1	10.7 ± 0.1	10.1 ± 0.1
T_f (K)	38 ± 2	37 ± 2	36 ± 2
σ (4.2 K, 40 kG) (μ_B/Dy at)	6.0 ± 0.2	5.6 ± 0.2	4.9 ± 0.2
T^* (K)	67 a)	58 b)	65 b)

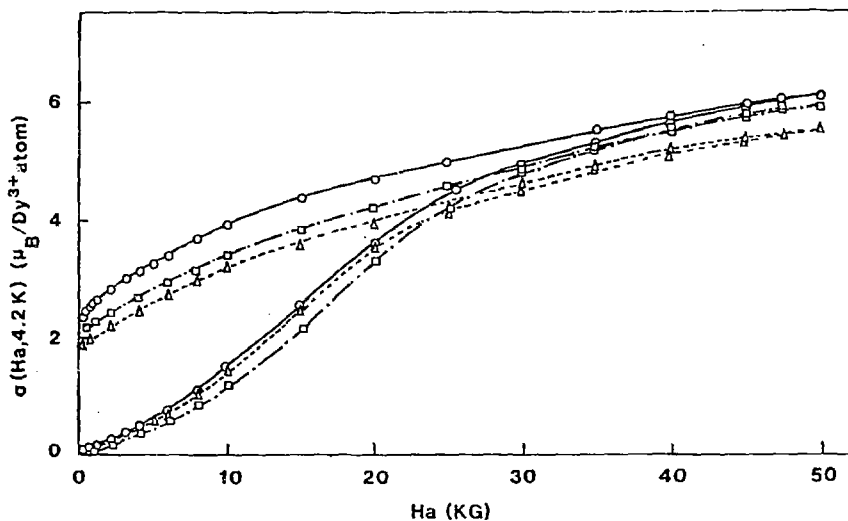


Fig.2 : Magnetization $\sigma(H_a, 4.2)$ at 4.2 K versus the applied field H_a .

\circ $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$; \square $\text{Dy}_{80}\text{Ga}_{20}$; \triangle $\text{Dy}_{65}\text{Al}_{35}$.

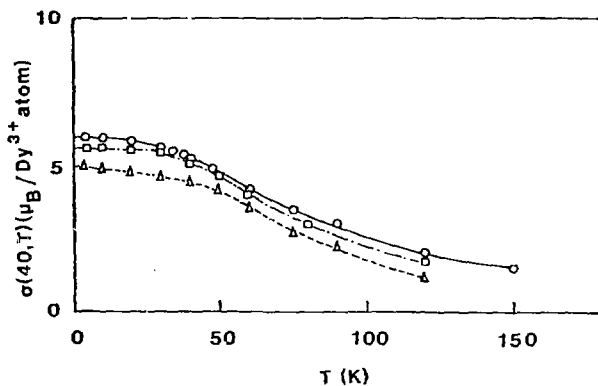


Fig.3 : Magnetization $\sigma(40, T)$ in a constant applied field $H_a = 40$ KG

versus temperature T . \circ $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$; \square $\text{Dy}_{80}\text{Ga}_{20}$; \triangle $\text{Dy}_{65}\text{Al}_{35}$.

indicate dominant ferromagnetic exchange interactions.

DC magnetization below T_f displays the characteristic behaviour of amorphous ferromagnets in the presence of random anisotropy, i.e. large reduction of the spontaneous moment and lack of saturation up to the largest available field (50 kOe) (Fig. 2). The temperature dependence of the magnetization $\sigma(H_a, T)$ measured in a DC applied field of 40 kOe demonstrates a nearly constant moment up to T_f and a subsequent progressive decrease (Fig. 3).

3.2. ^{161}Dy Mössbauer spectroscopy

The temperature dependence of the Mössbauer spectra reveals three regimes in all alloys under investigation : below T_f , static magnetic hyperfine spectra are observed. These are similar for all three samples (Fig. 4,5). The temperature dependence of the hyperfine field distribution's parameters (maximum value H_{max} , width at half -maximum ($2\Delta H$) and average value H_{av}) and of the quadrupole interaction distribution's parameters (maximum value eqQ_{max} and width $2\Delta eqQ$ of the analytical eqQ distribution) are summarized in fig. 6 and 7 and table II.

Above T_f , in an intermediate temperature range ($T_f \leq T \leq 80$ K), smeared magnetic hyperfine spectra appear, whereas at still higher temperature ($T \geq 80$ K) they collapse into a single broad resonance. This behaviour suggest the onset of spin relaxation effects above T_f (section 5.3).

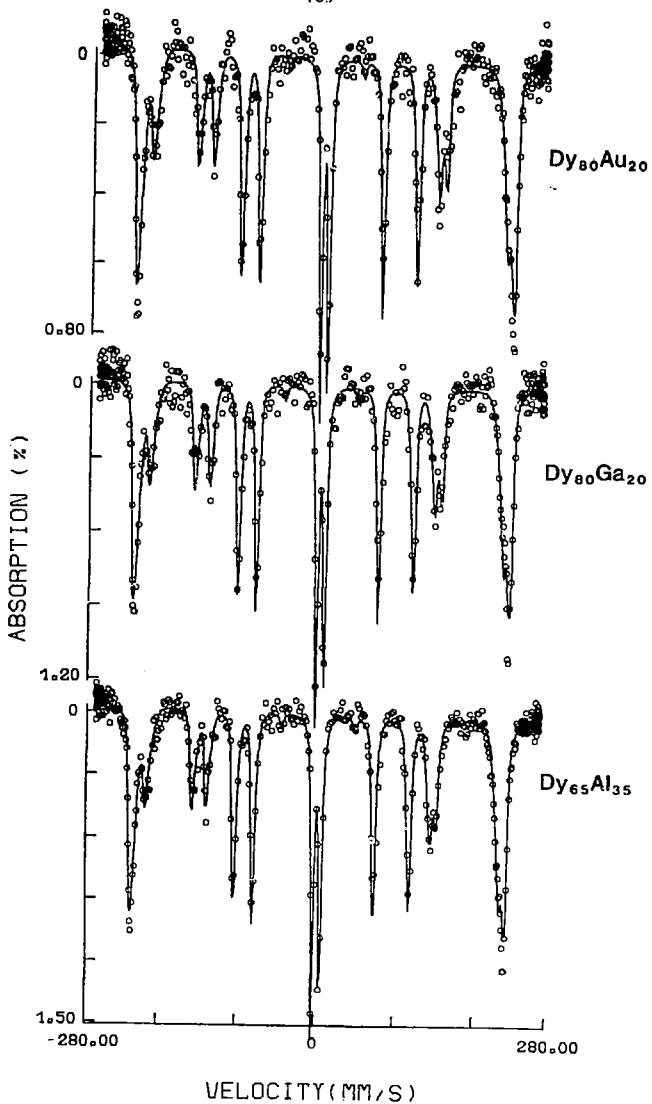


Fig. 4 : ^{161}Dy Mössbauer spectra at $T = 4.2$ K in amorphous Dy base alloys. Continuous line represent best fits as given in the text.

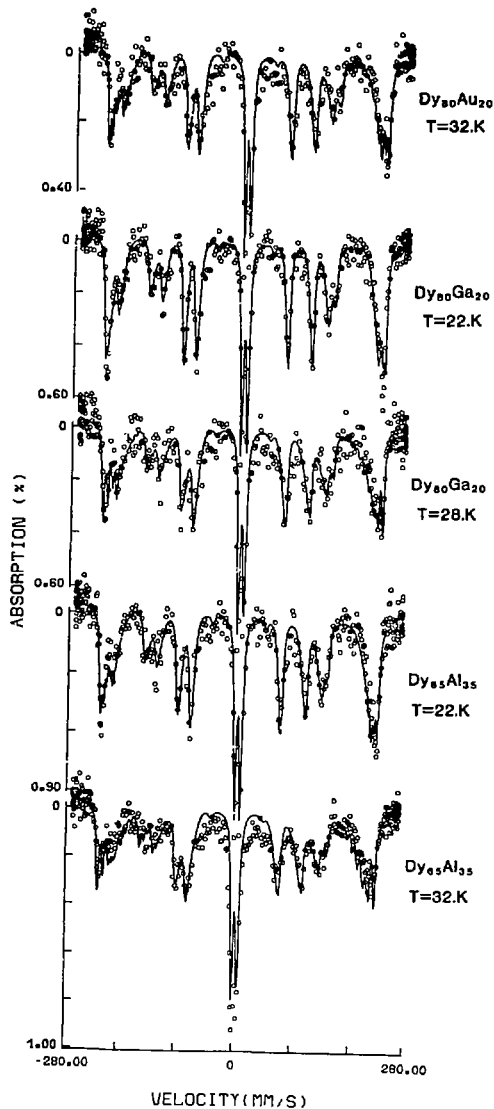


Fig.5 : 161 Dy Mössbauer spectra of amorphous Dy base alloys as a function of temperature T below T_f . Continuous line represent best fit as given in the text.

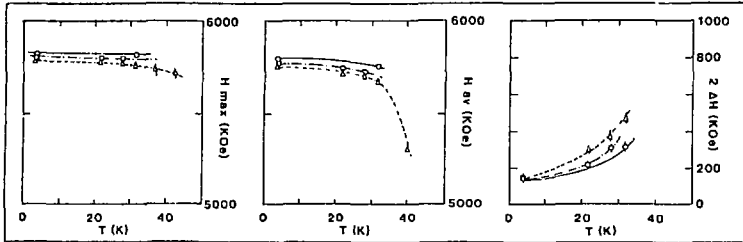


Fig.6

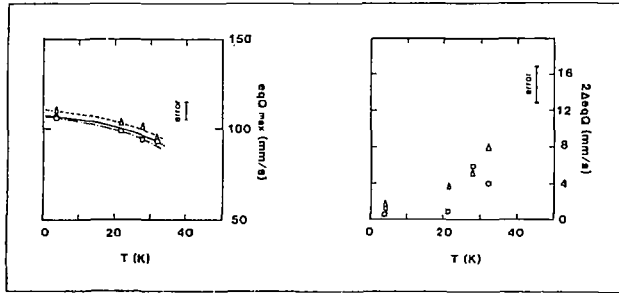


Fig.7

Fig.6 and 7 : Summary of the characteristic parameters of the hyperfine field distribution [fig.6] and of the quadrupole interaction distribution [fig.7] in : $\circ \text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$; $\square \text{Dy}_{80}\text{Ga}_{20}$; $\triangle \text{Dy}_{65}\text{Al}_{35}$. H_{max} , H_{av} and $2\Delta H$ represent respectively the maximum H value, the average hyperfine field and the width at half-maximum of the hyperfine field distribution. eqQ_{max} and $2\Delta eqQ$ are the maximum eqQ value and the width of the quadrupole interaction distribution.

Table 2 : Summary of ^{161}Dy Mössbauer results in amorphous $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ alloys below T_g . W is the FWHM of the resonance components. ΔH is the step of the cubic polynomial distribution function (FWHM of the distributions $\approx 2 \Delta H$).

δ_{15} (mm/s)	$\text{Dy}_{80}\text{Al}_{20}$		$\text{Dy}_{80}\text{Ga}_{20}$		$\text{Dy}_{85}\text{Al}_{15}$		
	2.6 ± 0.2		2.4 ± 0.2		2.3 ± 0.2		
W (mm/s)	5 ± 1		5 ± 1		5 ± 1		
	$T=4.2\text{ K}$	$T=32\text{ K}$	$T=4.2\text{ K}$	$T=28\text{ K}$	$T=4.2\text{ K}$	$T=28\text{ K}$	$T=32\text{ K}$
H_{max} (kOe)	5830 ± 50	5820 ± 50	5800 ± 50	5800 ± 50	5790 ± 50	5790 ± 50	5780 ± 30
ΔH (kOe)	70 ± 10	160 ± 20	70 ± 10	180 ± 20	70 ± 20	120 ± 30	230 ± 30
eqQ_{max} (mm/s)	107 ± 5	95 ± 5	107 ± 5	95 ± 5	110 ± 5	100 ± 5	95 ± 5
$eq_g^{\text{int}Q}$ (mm/s) ^{a)}	+27		+17 and -17		+19 and -19		
D_2^0 (K) ^{b)}	+2.8		+1.7 and -1.7		+1.8 and -1.8		
$H_{\text{mol}}^{\text{int}Q}$ (kOe) ^{c)}	163		158		154		

a) Principal component of the lattice electric field gradient at Dy^{3+} calculated from $eq_g^{\text{int}Q}$ at RE 5-state ions in the corresponding $\text{RE}_{1-x}\text{X}_x$ amorphous alloys (RE = Cd $^{3+}$ or Eu $^{2+}$) [FRIEDT et al 1982, HAURER et al 1983].

b) calculated from $eq_g^{\text{int}Q}$ at Dy^{3+} (Eq. 6).

c) calculated using T_g values given in table 1 (Eq. 7).

4. DISCUSSION OF THE BULK MAGNETIC PROPERTIES

The whole of the static and dynamic susceptibility and magnetization results are typical for magnetism in the presence of random magnetic anisotropy. The transition to an asperomagnetic state at T_f is consistently detected by AC susceptibility and Mössbauer spectroscopy. However, a departure from a normal paramagnetic phase above T_f (up to $2\theta_p$) is deduced from the large deviation of χ_{dc} from a Curie-Weiss law as well as from the slow fall-down of magnetization above T_f (Fig. 1 and 3). This is assigned to magnetic short range effects above T_f , as already demonstrated in other rare-earths amorphous alloys from small-angle neutron scattering [RHYNE 1979, BOUCHER et al 1979]. In this high temperature regime ($T > 40$ K), CEF contributions to DC susceptibility are negligible [DUNLAP 1983] as deduced from our estimate of CEF parameters ($|B_2^0| < 3$ K, see below). This conclusion for a well-isolated Kramers-doublet is also consistent with hyperfine and magnetization data (Fig.3,6,7) as well as with specific heat data in similar Dy-base amorphous films [Von MOLNAR et al 1982].

The slightly increased magnetization measured at 4.2 K in amorphous $Dy_{80}Au_{20}$ as compared to $Dy_{80}Ga_{20}$ and $Dy_{65}Al_{35}$ (Fig. 2) is assigned to the larger probability of an easy plane for the Dy moments in the former alloys. Indeed, the Dy-Au alloy presents a larger probability of positive B_2^0 and of small $\eta^{lat} = |B_2^2 / B_2^0|$ than the Al and Ga compounds (see Table II and Fig. 8). Such a combination of CEF parameters will favor easy plane orientation with weak-in plane anisotropy ($B_2^2 \approx 0$). This implies a non-isotropic Z axes distributions, departing from ideal

asperomagnetism in the ordered phase, hence accounting for an enhanced average magnetic moment (Fig. 2,3) [CALLEN et al 1977].

The significant reduction of the magnetic ordering temperatures (T_f) in comparison to θ_p (Table 1) is assigned to frustration of magnetic interactions by random anisotropy effects. This conclusion is furthermore supported from a comparison of the experimental T_f 's with the ones which are estimated in the absence of such frustration : indeed, scaling the Curie temperatures of the corresponding ferromagnetic Gd compounds with the De Gennes factor $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ provides pseudo-ordering temperatures (T^* , Table 1) which significantly exceed T_f .

5. DISCUSSION OF THE ^{161}Dy HYPERFINE RESULTS

5.1. Theoretical survey : electronic Hamiltonian and hyperfine parameters

The hyperfine field H acting at the Dy nucleus is a sum of four contributions :

$$H = H_{4f} + H_{CP} + H_{OP} + H_N = H^{\text{ion}} + H_N \quad (2)$$

corresponding respectively to the summed orbital and spin-dipolar fields created by the 4f open shell (H_{4f}), the core polarization of the inner electronic shells by the 4f moment (H_{CP}), the polarization of the 5d-6s conduction electrons by the 4f moment (H_{OP}) and the field transferred from neighbouring atoms via conduction electrons (H_N).

H^{ion} is proportional to the thermal average of the local orbital angular momentum $\langle J_Z \rangle$. H_N corresponds to a thermal and spatial average: $H_N \propto (g_J - 1) \langle J_Z \rangle$. Thus, in an asperomagnetic amorphous alloys,

H_N is predicted to be distributed both in magnitude and in direction. This term is argued to be negligible small compared to H^{ion} by reference both to H_N estimates in corresponding Eu and Gd alloys and to transferred field at the ^{197}Au nucleus $H_N(\text{Au})$. Indeed, $|H_N|$ was found to $\ll 100$ kOe at ^{151}Eu and 170 kOe at ^{155}Gd in ferromagnetic RE_{1-x}X [MAURER and FRIEDT 1983, FRIEDT et al 1982]. Scaling for the $(g_j - 1)J$ factors and considering the asperomagnetic structure, an average value of $|H_N(\text{Dy})| = \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{7} |H_N(\text{Gd})| \approx 60$ kOe is deduced. The above relationship is consistent with the measurements of transferred field at ^{197}Au in $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$ ($H_N(\text{Au}) = 275$ kOe) and in $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$ or $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ ($H_N(\text{Au}) = 800$ kOe) [FRIEDT et al 1982].

Hence, H reduces here to H^{ion} within reasonable approximation. By reference to metallic Dy compounds, the value of H^{ion} is evaluated for a pure $J_Z = 15/2$ state (including H_{CF} and H_{OF}) to $H^{\text{ion}}(J_Z = 15/2) = H^{15/2} = 5800 \pm 100$ kOe. In the general case when electronic wave function mixing occurs, H^{ion} is evaluated for a level (Γ_i) as :

$$H \approx H^{\text{ion}}(\Gamma_i) = \langle \Gamma_i | \hat{J}_Z | \Gamma_i \rangle H^{15/2} / 7.5 \quad (3)$$

where \hat{J}_Z is the angular momentum operator.

When levels are thermally populated at the temperature T , $H^{\text{ion}}(T)$ is calculated as an average over the contributions from each level at energy

$$E_i : \quad H^{\text{ion}}(T) = \frac{\sum_i H^{\text{ion}}(\Gamma_i) e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (3')$$

k_B is the Boltzmann constant.

The electric field gradient tensor is a sum of the contributions from $4f$ electrons ($eq_Z^{\text{ion}Q}$) and from the lattice ($eq_Z^{\text{lat}Q}$). In axial CEF symmetry, the projection of q_z along the Z direction provides :

$$eq_Z Q = eq_Z^{\text{ion}Q} + eq_Z^{\text{lat}Q} (3\cos^2\xi - 1) / 2 \quad (4)$$

where ξ is the angle between z and Z axes.

The ionic contribution is calculated as a Boltzmann average (similar to Eq. 3') over the contributions $q_Z^{\text{ion}}(\Gamma_i)$ from the populated levels Γ_i with :

$$eq_Z^{\text{ion}}(\Gamma_i)Q = \langle \Gamma_i | 3J_Z^2 - J^2 | \Gamma_i \rangle eq_Z^{15/2}Q / 105 \quad (5)$$

where $eq_Z^{15/2}Q$ is the value of the quadrupole interaction for a pure $|J_Z=15/2\rangle$ state, evaluated as $eq_Z^{15/2}Q = 140 \pm 10$ mm/s.

The lattice contribution is calculated here from the EFG measured at S -state ions in the corresponding Eu and Gd alloys by scaling for the nuclear quadrupole moments (Table 2) [FRIEDT et al 1979]. This merely assumes identical local structures in the Dy, Gd and Eu alloys.

The second order CEF parameters B_2^0 and B_2^2 are directly related to the lattice EFG components [OFER et al. 1968]

$$B_2^0 = K \cdot q_z^{\text{lat}}, \eta^{\text{lat}} | B_2^2 / B_2^0 | \quad (6)$$

The value of the proportionality coefficient K , suffers from a large uncertainty ($K \approx 2.8 \times 10^{-18} K \text{ cm}^2 V^{-1}$) [FRIEDT et al, 1979].

More important, this procedure provides a direct estimate for the balance

in sign of the B_2^O distribution and for the distribution of $\{B_2^2 / B_2^O\}$.

Finally, the average modulus of the molecular field \vec{H}_{mol} (Eq.1) is evaluated from the transition temperature as :

$$\|\vec{H}_{mol}\| = 3 k_L T_f / g_J J \mu_B \quad (7)$$

With the experimental knowledge of the parameters of the electronic Hamiltonian (Eq. 1), the electronic wave functions Γ_i are computed. These in turn are used for calculating the electron contribution to the hyperfine parameters according to Eq.3' and 5. Results of such calculations are summarized in Fig.8. The reductions at 4.2 K of the Z moment ($g_J J_Z$) and of the quadrupole coupling constant with respect to pure 15/2 states are represented against the magnitude of the asymmetry parameter ($|B_2^2 / B_2^O|$) for typical values of $B_2^O = \pm 1.8$ K and $\|\vec{H}_{mol}\| = 160$ kOe (Eq. 6, 7). The major point to be noticed is the nearly constant value predicted for $g_J J_Z$ over the whole range of B_2^2 values for negative B_2^O , i.e. in the situation of an easy axis. On the contrary, for a positive sign of B_2^O (easy plane), the $g_J J_Z$ value depends significantly on the magnitude of the parameter B_2^2 , with a particularly large reduction of the hyperfine parameters for small B_2^2 (Fig. 8).

5.2. Hyperfine results in the asperomagnetic phase

Analysis of the distribution of hyperfine parameters has been performed using either a histogram procedure or a polynomial distribution function. Consistent fits are obtained in the ordered phases of the three alloys in terms of an asymmetric distribution for the hyperfine field H (which is well represented by a cubic function (see Fig. 9))

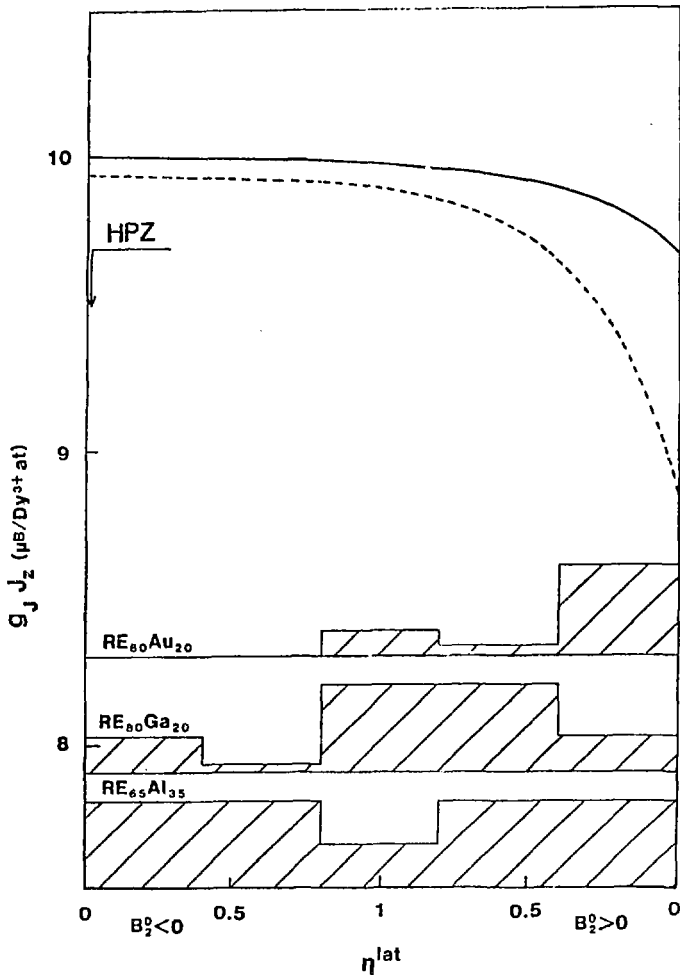


Fig.8a : Dy moment ($g_J J_z$) calculated versus $\eta^{lat} = |B_2^2 / B_2^0|$ for $B_2^0 = \pm 1.8$ K and $H_{mol} = 160$ kOe at $T = 0$, K (full line) and $T = 32$ K (broken line). The B_2^0 and B_2^2 values corresponding to the HPZ Hamiltonian are marked by an arrow. η^{lat} distributions for the three $RE_{1-x}X_x$ system are also represented by shaded areas ; they are deduced from η^{lat} distributions at S-state ions (Eu^{2+} , Gd^{3+}) in the corresponding amorphous alloys [MAURER et al 1983].

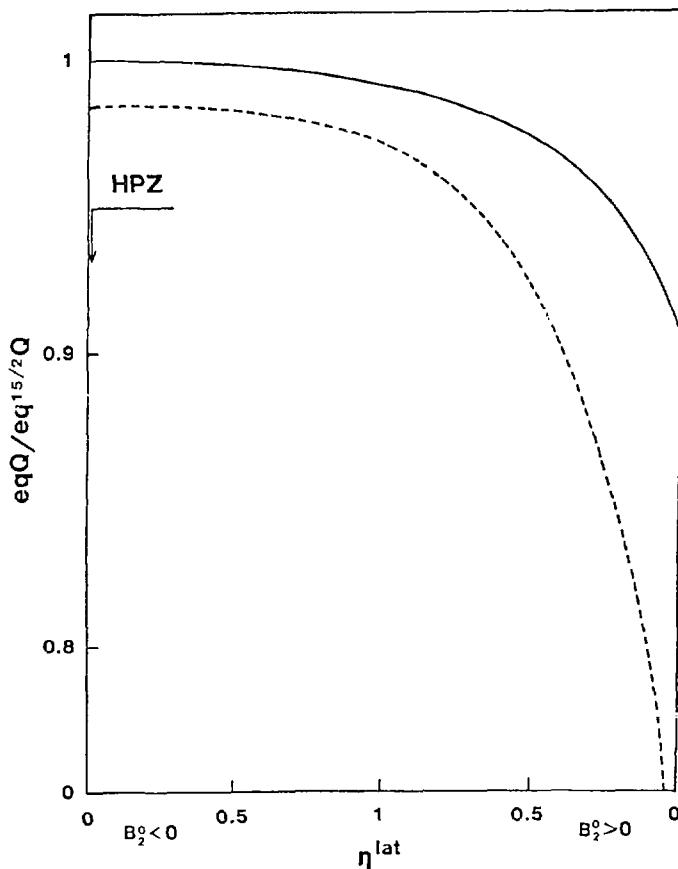


Fig.8b : Reduced quadrupole interaction $eqQ / eq^{15/2}Q$ calculated versus $\eta^{lat} = |B_2^2 / B_2^0|$ for $B_2^0 = \pm 1.8$ K, $\|\vec{H}_{mol}\| = 160$ kOe at $T = 0$ K (full line) and $T = 32$ K (broken line). The B_2^0 and B_2^2 values corresponding to the HPZ Hamiltonian are marked by an arrow.

and a narrow distribution of the quadrupole coupling constant (Fig. 6,7, Table II). It must nevertheless be realized that the resolution of ^{161}Dy Mössbauer spectroscopy is rather limited: the minimum experimental width (4 mm/s) corresponds to a quadrupole coupling constant of 13 mm/s and a hyperfine field of 100 kOe.

The analysis of the distributions of the hyperfine parameters has concentrated earlier on the quadrupole interaction, under the assumption of negligible or symmetrical hyperfine field distribution [COEY et al 1976, SANCHEZ et al 1981]. This assumption is found unacceptable both from a spectroscopical point of view, since significant improvement of the fits is provided when including an asymmetrical hyperfine field distribution, and from a physical point of view, when considering the distributions predicted from the quadratic CEF parameters (see Fig. 8).

The mean quadrupole interaction ($eqQ \approx 107$ to 111) mm/s, Table II) measured at 4.2 K is significantly reduced in comparison to the value for a pure $|J_z = 15/2\rangle$ level, $eq_z^{15/2}Q \approx 140$ mm/s. This is partly assigned to wave-function mixing arising from CEF and molecular field interactions. We claim that further analysis of the quadrupole interaction distribution at low temperature is unrealistic according to both theoretical and experimental arguments. Indeed, the temperature dependence of the hyperfine parameters distributions proves that wave-function mixing occurs, thus implying a significant distribution of the ionic contribution $eq_z^{\text{ion}}Q$ (see also Fig. 8b). Moreover, the lattice contribution is likely distributed in modulus and in orientation (at least $\xi = 0$ if $B_2^0 < 0$ and $\xi = \pi/2$ if

$B_2^0 > 0$). Also, both ionic and lattice EFG's are not purely axial tensors : ($\eta^{lat} \neq 0, \eta^{ion} \neq 0$). Finally, according to Eq.3 and 5, the parameters q^{ion} and H^{ion} are correlated, resulting in a partial correlation between resultant eqQ and H values.

Considering the limited experimental resolution, and the magnitude of $eq_z^{lat}Q$ (Table II), it is impossible to perform any reliable analysis of the shape of the eqQ distribution at 4.2 K. In particular, no conclusion can be drawn about a correlation between z and Z axes, i.e. the narrow distribution measured for eq_zQ cannot be considered as a proof of the HPZ model.

The experimental distributions of the quadrupole field (normalized to $H^{5/2} = 5800$ kOe) compare very satisfactorily with those calculated from the quadratic CEF Hamiltonian (Eq. 1, 3, 5) by using the experimental distributions of the parameters B_2^0 and B_2^2 deduced from the ^{151}Eu EFG results in the corresponding alloys (Eq. 6, Table II). Significant agreement is observed for all three systems over the whole temperature range (Fig. 9). The predicted distributions of $eq_z^{ion}Q$ are also consistent with the measurements within resolution limits.

Extensive comparison between calculated and measured hyperfine parameters allows for the following main conclusions :

1) The simple HPZ model is insufficient to account for the measured H and eqQ parameters, in particular for their distribution and temperature dependences (Fig. 8, 9). Actually, this oversimplified approximation is directly ruled out from the non-axial lattice EFG tensor measured in the corresponding europium alloys. Hence, the applicability of the HPZ

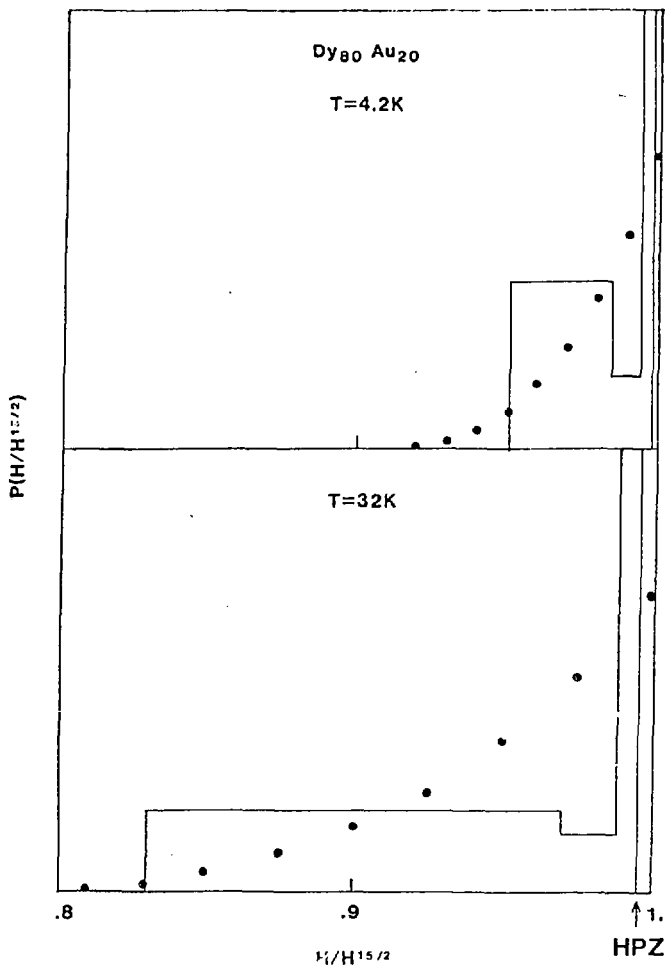


Fig.9a : Comparison of the reduced hyperfine field ($H/H^{15/2}$) distributions in $Dy_{80}Au_{20}$ at 4.2 K and 32 K. Full circles represent the analytical distribution $P(H/H^{15/2})$ fitted from ^{161}Dy Mössbauer spectra. Histograms are deduced from CEF calculation with parameters B_2^0 , $\|H_{mol}^{\uparrow}\|$ given in table II and $\eta^{lat} = |B_2^0/B_2^2|$ distributions as reported in fig.8 .

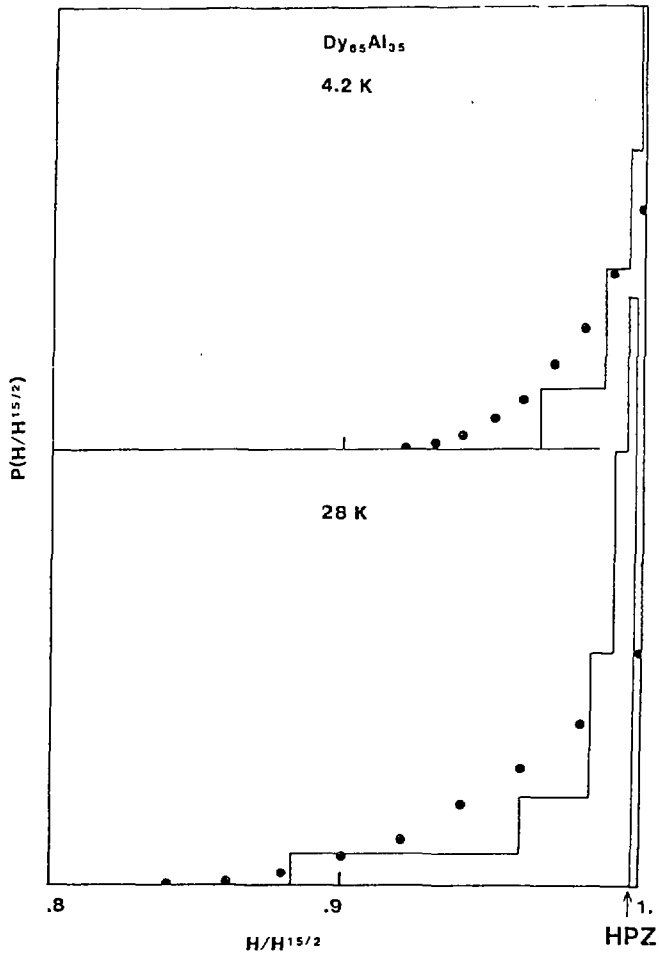


Fig. 9b : Same as fig. 9a, for $Dy_{65}Al_{35}$ at 4.2 K and 28 K.

Hamiltonian to microscopic magnetic properties is clearly ruled out. On the other hand, its phenomenological use to account for the bulk properties of heavy rare-earth amorphous alloys is applicable, in connection with the limited sensitivity of these macroscopic properties.

2) The hyperfine results are satisfactorily represented when using the average values for $|B_2^0|$ and $\|\vec{H}_{\text{mol}}\|$ whereas it is clear that some distribution occurs for these parameters. We argue that the distributions of \vec{H}_{mol} with respect to the Z axis, produce negligible effects on electronic wave functions, which escape detection within precision of Mössbauer spectroscopy.

3) The distribution of the asymmetry parameter $|B_2^2/B_2^0|$ is widely different in the gold alloy and in the other two systems (Ga, Al), in the sense that it is strongly weighted to axial symmetry in the former case (Fig. 8). The difference is barely reflected in the hyperfine data results (Fig. 6, 7, 9, Table II). This behaviour is consistent with the CEF calculations: indeed, in the range of negative B_2^0 , where the distributions of η^{lat} differ most in the respective alloys, $g_J J_z$ is nearly independent on η^{lat} . On the other hand it is predicted that such different distributions of the CEF parameters should be reflected with more sensitivity for other RE elements, especially with $a_J > 0$ (Er^{3+} , Tm^{3+}).

4) The temperature dependence calculated for the average $g_J J_z$ moment agrees quantitatively with the measured magnetization (Fig. 2, 3). As already discussed (section 4) there is a significant probability of easy plane situations ($B_2^0 > 0$). The in-plane anisotropy energy is weaker than exchange interactions if $3B_2^2 J_z^2 < g_J J \mu_B H_{\text{mol}}$ (i.e. $\eta^{\text{lat}} < 0.25$ in $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$ (Fig. 8)). Thus, the increased magnetization

of $\text{Dy}_{80}\text{Au}_{20}$ (Fig. 2) can be assigned to the large proportion of Dy moments which can be turned in their easy-plane by ferromagnetic interactions with a significant departure from ideal asperomagnetism.

5.3. Relaxation effects above T_f

The ^{161}Dy magnetic hyperfine spectra begin collapsing in the vicinity of $T = T_f$ in all three $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ alloys (Fig. 10). However, a well defined shape subsists over a wide temperature range above T_f , up to ≈ 80 K. Several types of analyses may be considered in this temperature range.

Assume first the absence of relaxation effects : fitting is always feasible in terms of distributions for the H and eqQ parameters. However, the H distribution would present a major contribution at small field and the average value would fall off very rapidly above T_f . Such a behaviour would imply a sudden population of excited CEF levels from T_f and hence is inconsistent with the results below T_f and with the CEF calculations, as well as with the AC and DC susceptibility results.

Therefore it is reasonable to invoke dynamical effects for explaining the observations. Uniaxial relaxation is the most obvious mechanism to be considered for Dy ions in paramagnetic media in the presence of a highly anisotropic g tensor of the ground Kramers doublet ($g_z > g_x, g_y$). Tentative fits using an uniaxial relaxation mechanism [WICKMAN 1966] turn out unsuccessful. Indeed, reasonable agreement is reached only under the combined assumptions of a low relaxation rate (quasi - static limit) and of a wide distribution of the saturation H

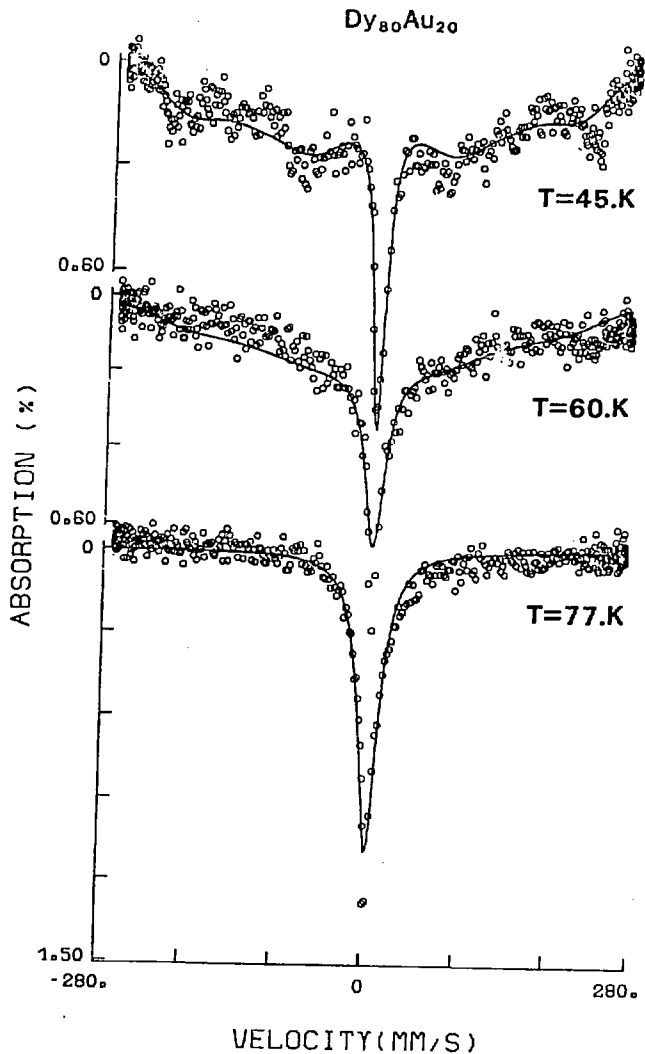
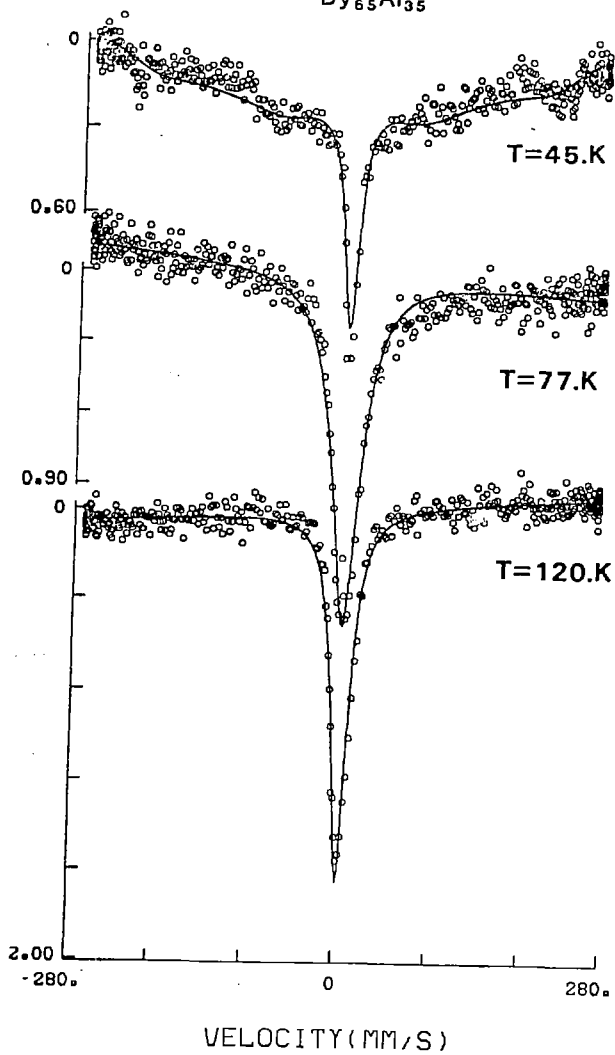
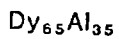


Fig.10 : ^{165}Dy Mössbauer spectra in $Dy_{80}Au_{20}$ (a) and $Dy_{65}Al_{35}$ (b) above T_f . Continuous line represent best fit using an anisotropic cubic relaxation mechanism.



weighted to zero values. Again such behaviour is physically ruled out by extrapolation from the lower temperature data. Including a distribution of relaxation rates even over two decades does not improve significantly the agreement. Therefore, uniaxial relaxation is safely ruled out as physically unreasonable in this temperature range.

On the other hand, fair agreement with experiment is reached in a model of cubic relaxation, i.e. random fluctuations of the moment along the six 4-fold symmetry axes of a cube [AFANAS'EV and ONISHCHENKO 1976]. Such an analysis implies both a physically acceptable width of the H distribution ($H_{\max} = 5750$ kOe, $2\Delta H = 900$ kOe, i.e. consistent with data below T_f and with CEF calculations) and a narrow distribution of relaxation rates. Moreover, the occurrence of this type of relaxation has already been demonstrated in the canonical crystalline spin-glass system $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ [LITTERST et al 1982]. However, some caution is required in comparing these systems because of the different origins of frustration; in the present $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ alloys, it is primarily assigned to random CEF results, which cannot exist in the former S-state ions alloy. A slight improvement of the fits is provided here when including some anisotropy in the relaxation mechanism, e.g. a relaxation frequency along one 4-fold axis being 15 ± 5 times faster than along the other two directions. However, this might not be significant owing to the correlation between the several parameters involved in the analysis.

The temperature dependence of the average relaxation rate (v_{av}) follows an activation law in all three systems (Table 3) :

$$v_{\text{av}}/v_0 = \exp(E_a/k_B T) \quad (8)$$

Table 3 : Fitted parameters of the activation law describing the temperature dependence of the average relaxation rate v_{av} in amorphous $Dy_{1-x}Al_x$ (anisotropic cubic relaxation mechanism).

	$Dy_{80}Al_{20}$	$Dy_{65}Al_{35}$
E_a (K)	130 ± 30	100 ± 30
v_0 (s^{-1})	5.5×10^{11}	8×10^{11}

By way of summary, in a temperature range above T_f up to about 80 K, cubic relaxation represents the most satisfactory model to account for the ^{161}Dy hyperfine data. This result is interpreted in terms of short range magnetic order persisting in this temperature range well above T_f . Such a behaviour may arise from magnetic exchange interactions being weak in comparison to random CEF effects, hence preventing stable long range order. The interpretation is consistent with the reduced value of T_f in comparison to θ and T^* (Table 1).

The anisotropy energy barrier (E_a , Table 3) is comparable to the CEF splitting; this supports the above assignment to CEF interactions. It is also much larger than in spin-glasses involving S-state ions, e.g. $\text{Eu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ [LITTERST et al 1982] or amorphous $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$ [MAURER and FRIEDT 1983], thus illustrating the different frustration mechanisms.

At still higher temperatures ($T \gg 80$ K), the smeared single resonance absorption can no longer be interpreted unambiguously (Fig.10). From the previous analysis, significant population of the CEF excited levels is predicted, thus implying decreased and distributed hyperfine parameters. The free-ion behaviour observed in DC susceptibility indicates fast paramagnetic relaxation in this temperature range. Thus, it is reasonable to assign the observed spectral shapes to paramagnetic relaxation effects, as is common in Dy compounds and alloys.

4. CONCLUSIONS

Bulk magnetic properties and ^{161}Dy Mössbauer spectroscopy have been combined in order to elucidate the crystalline electric field effects in $\text{Dy}_{1-x}\text{X}_x$ amorphous alloys ($X = \text{Au}, \text{Ga}, \text{Al}$). With the help of the "lattice" electric field gradient data collected previously at Eu^{2+} (Gd^{3+}) s-state ions, it is ascertained that the consideration both of the non-axial CEF quadratic term (B_2^2) and of the B_2^0 sign is essential for a consistent analysis of the local properties at Dy atoms. The calculation of electronic wave-function including the distribution of B_2^0 and of B_2^2/B_2^0 and the molecular field approximation satisfactorily predicts the measured hyperfine parameters in the ordered phase.

A cubic relaxation phenomenon is observed over a wide temperature range (up to $\approx 2 T_f$) above freezing temperatures in all systems. It is assigned to a thermally activated process with large barrier energies $E_a \approx 100$ K. This behaviour is attributed to magnetic short-range order couplings, similar to frustrated spin-glasses. At still higher temperatures, paramagnetic relaxation effects are observed.

REFERENCES

- AFANASEEV A.M. and ONISHCHENKO E.V., 1976 Sov. Phys. JETP 43 322
- ARRESE - BOGGIANO R., CHAPPERT J., COEY J.M.D., LIENARD A., REBOUILLAT J.P., 1976 J. Physique C6 771
- BORCHI E. and De GENNARO S., 1982 Phys. Rev. B 25 1940
J. Magn. Magn. Mater. 27 227, 25 279
- BOUCHER B., LIENARD A., REBOUILLAT J.P. and SCHWEITZER J., 1979 J. Phys. F 9 1421
- BUSCHOW K.H.J. and BEEKMANS N.M., 1978 Proc. of 3rd Rapidly Quenched Metals, The Metals Society London 2 133
- CALLEN E., LIU Y.J., CULLEN J.R., 1977 Phys. Rev. B16 263
- CHAPPERT J., BOGE M., BOUCHER B. and BARBARA B., 1980 J. Physique C8 41634
- COCHRANE R.W., HARRIS R., PLISCHKE M., 1974 J. of Non Cryst. Solids 15 239
- COCHRANE R.W., HARRIS R. and ZUCKERMANN M.J., 1978 Physics Reports 48 1
COEY J.M.D., CHAPPERT J., REBOUILLAT J.P. and WANG T.S., 1976 Phys. Rev. Lett 36 1061
COEY J.M.D. and Von MOLNAR S., 1978 J. Physique Letters 39L 327
- DUNLAP B.D., 1983 J. Magn. Magn. Mater. 37 211
- FERT A., CAMPBELL I.A., 1978 J. Phys. F 8 L57
- FRIEDT J.M., SHENOY G.K. and DUNLAP B.D., 1979 J. Physique C2 40 243
- FRIEDT J.M., MAURER M, SANCHEZ J.P., DURAND J., 1982 J. Phys. F 12 821
- HARRIS R., PLISCHKE M. and ZUCKERMANN M.J., 1973 Phys. Rev. Lett. 31 160
- HUTCHINGS M.T., 1964 Solid State Physics (Ed. Seitz, Turnbull
Acad. Press New York) Vol.6 227
- LITTERST F.J., AFANASEEV A.M., GOROBCHENKO V.D. and KALVIUS G.M., 1979
J. Phys. C 12 5551
- LITTERST F.J., FRIEDT J.M., THOLENCE J.L. and HOLTZBERG F., 1982 J. Phys. F 15 1049
- MAURER M. and FRIEDT J.M., 1983 J. Phys. F
- MAURER M. and FRIEDT J.M. and KRILL G., 1983 J. Phys. F

- MORGOWNIK A.F.G. and MYDOSH J.A., 1981 Phys. Rev. B 24 5277
1983 Solid State Comm. 47 325
- OFER S., NOWIK I. and COHEN S.G. 1968 in Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy, Ed. Goldanskii Herber Acad. Press. New York 427
- POON S.J. and DUNLAP J., 1977 Phys. Rev. B 16 316
- RHYNE J.J., 1979 Handbook of Physics and Chemistry of Rare - Earths
Ed. by K.A. Gschneider and L.R. Eyring North Holland 259 Vol.II
- SANCHEZ J.P., MAURER M. and FRIEDT J.M., 1981 Conference Internationale sur les Applications de l'Effet Mössbauer (Jaipur - Inde) Proc. of Indian Acad. of Science (1982) p.353
- Von MOLNAR S, McCUIRE T.R., GAMBINO J. and BARBARA B., 1982 J. Appl. Phys. 53 7666
- WICKMAN H.H., 1966 in Mössbauer Methodology II, Plenum Press New York

V.5 - CONCLUSIONS

La présente étude d'amorphes intermétalliques contenant du dysprosium a fourni l'occasion d'aborder une série de problèmes fondamentaux, dont l'intérêt dépasse le domaine des amorphes, et qui sont liés à une symétrie faible de l'arrangement atomique local. Ils concernent le traitement des interactions hyperfines dans une telle situation de basse symétrie (repères de quantification des diverses interactions non-collinéaires, tenseurs GCE électronique et du réseau non-axiaux et non-collinéaires (voir STEWART et al 1981)), le calcul autocohérent du champ moléculaire lorsque celui-ci n'est pas orienté selon un axe de symétrie du champ cristallin (voir KONAKE et al 1982), le traitement de la relaxation non-uniaxiale en spectrométrie Mössbauer de ^{161}Dy et les phénomènes d'ordre à courte distance au voisinage de transitions magnétiques. Il s'avère que beaucoup de ces problèmes n'ont encore été que partiellement résolus même dans le cas idéal de milieux cristallins ; leur traitement est a fortiori très complexe dans un milieu désordonné et ne peut donc être abordé, en pratique, que par approximation ou par perturbation compte tenu de l'état actuel des recherches dans ce domaine.

Pour ce qui concerne plus directement les propriétés magnétiques et structurales des amorphes, la comparaison à deux niveaux entre d'une part, des terres-rares S et non-S et, d'autre part, entre des systèmes amorphes de symétries différentes, mène aux conclusions principales suivantes : i) une approximation de champ cristallin quadratique est suffisante pour les terres-rares lourdes à condition de prendre en compte le signe du coefficient axial B_2^0 et la distribution du terme non-axial B_2^2 . Ceci démontre que l'Hamiltonian HPZ est d'intérêt purement phénoménologique ; en particulier, aucune signification structurale ne peut être attribuée au paramètre d'anisotropie D déduit dans le cadre de cette approximation HPZ. ii) l'interprétation des paramètres hyperfins contredit l'existence d'une corrélation angulaire entre les axes du champ cristallin axial (B_2^0) et du gradient de champ électrique du "réseau" (q_2^{lat}) ; ce résultat est en opposition avec les interprétations antérieures de la résonance Mössbauer de ^{161}Dy iii) la similitude des paramètres hyperfins observée pour les trois alliages amorphes étudiés dans leur phase magnétique ordonnée correspond à la faible sensibilité des fonctions d'onde électroniques du dysprosium trivalent dans la configuration quasi-uniaxiale ($B_2^0 < 0$). Or, c'est précisément dans le domaine où $B_2^0 < 0$ et $B_2^2 \neq 0$ que les systèmes étudiés diffèrent le plus nettement. Quelques possibilités expérimentales pour s'affranchir de cette limitation sont suggérées dans la conclusion générale (Chapitre VI).

Enfin, l'existence de phénomènes de relaxation cubique sur une plage de températures assez vaste au-dessus de T_f a été caractérisée par l'effet Mössbauer, en accord avec les propriétés magnétiques moyennes. Ce résultat original est attribué aux conséquences de la frustration par

les effets d'anisotropie aléatoire par suite du couplage des moments ioniques locaux avec le champ "cristallin". Dans le contexte général des systèmes magnétiques désordonnés, ce comportement dynamique est à rapprocher de celui des verres de spin cristallins, bien que dans ces derniers, les mécanismes de la frustration et la gamme de température (au-dessous de T_c ou T_f) soient différents. L'origine et les implications des effets de relaxation, notamment dans la transition verre de spin, restent encore mal expliqués et motivent de nouvelles études au Laboratoire sur des systèmes appropriés (par exemple (Eu,Lu)S, Pd Fe Mn, Ba Eu ...).

Chapitre VI

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été consacrée aux études de l'ordre structural, du magnétisme, et des effets de champ "cristallin" dans une série homogène d'alliages amorphes de terres - rares (Eu, Gd, Dy, ...) avec des éléments non-magnétiques (Au, Al, Mg, Zn, Ga).

Les résultats principaux concernent la mise en évidence d'une grande diversité (a priori inattendue) de structures atomiques locales, révélée par des distributions de symétries et de distances interatomiques très différentes dans les divers systèmes : certains alliages sont très ordonnés ($\text{TR}_{80}\text{Au}_{20}$, ...) alors que d'autres s'approchent d'un empilement aléatoire de sphères dures ($\text{TR}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$...). Ces observations éliminent une description par un modèle unique : on propose, pour la série relativement homogène considérée, que les interactions hétéroatomiques (ou toute autre quantité équivalente) jouent le rôle prépondérant pour la mise en ordre. Il n'appert pas ici de relation claire avec les structures cristallines sous-jacentes ou avec la différence de taille, qui sont des paramètres importants dans d'autres systèmes, comme par exemple les amorphes composés d'un métal de transition et d'un métalloïde formateur de verre (B, P, etc.).

Le magnétisme des amorphes à base d'euporium comporte quelques points remarquables : l'orientation aléatoire du moment local (champ hyperfin) par rapport aux axes principaux du gradient de champ électrique indique l'absence de couplage entre l'aimantation et la structure au niveau microscopique, en bon accord avec le caractère isotrope (absence de moment orbital) de Eu^{2+} et Gd^{3+} . Des propriétés magnétiques inhabituelles sont observées, en particulier dans les

alliages amorphes de métaux simples (Eu, Mg, Zn, Cd) : ils présentent des températures de Curie anormalement élevées par référence aux composés cristallins comparables. La phase verre de spin ré-entrant de $\text{Eu}_{70}\text{Mg}_{30}$ semble être associée à une frustration assez faible ; cette transition double ferromagnétique \rightarrow verre de spin s'accompagne d'une anomalie nette de la variation thermique et de la distribution de champ hyperfin à laquelle se superposent peut être des phénomènes dynamiques.

Les effets de champ cristallin sont étudiés pour la même série d'alliages mais à base de dysprosium par la spectroscopie Mössbauer (^{161}Dy) ainsi que par l'analyse des propriétés magnétiques moyennes. La confrontation des résultats avec un calcul théorique des fonctions d'onde électroniques, basé sur les données expérimentales de symétrie locale (tenseur gradient de champ électrique du "réseau") montre qu'un modèle de champ "cristallin" quadratique non-axial est nécessaire et suffisant, en contradiction avec les modèles communément admis pour les terres rares lourdes. Des effets de relaxation magnétique sont observés au-dessus de la température d'ordre dans les amorphes de dysprosium : ils sont expliqués par la conjonction de la frustration magnétique et de la basse symétrie du champ cristallin.

La combinaison de données macroscopiques et de résultats locaux d'EXAFS et de spectrométrie Mössbauer sur plusieurs résonances (^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{197}Au) constitue une méthodologie qui s'est avérée très puissante pour l'étude des problèmes d'ordres structuraux et magnétiques dans les amorphes. Toutefois, afin d'établir une confrontation plus précise avec les modèles théoriques, certaines limitations

intrinsèques sont apparues, liées principalement à la résolution expérimentale.

Ainsi, la précision de la mesure de la distribution des deux paramètres du tenseur gradient de champ électrique (q_2 , η) pourrait être améliorée en combinant les résultats présents avec d'autres techniques plus précises de mesures des interactions hyperfines (RMN, RQN, d'autres résonances Mössbauer).

Pour l'étude structurale proprement dite, l'EXAFS fournit une bonne précision sur l'arrangement des premiers voisins : l'information à plus grande distance pourrait être obtenue par des techniques classiques de diffraction. Par ailleurs, la diffusion aux petits angles pourrait apporter une information précieuse sur l'homogénéité de la densité atomique à moyenne portée, qui constitue une donnée cruciale pour la compréhension de nombreuses propriétés.

Dans le but d'affiner l'analyse des effets de champ cristallin, il serait valable de combiner la spectroscopie Mössbauer avec les techniques de RMN afin d'obtenir une meilleure précision sur l'état fondamental de la terre-rare. Parallèlement une étude directe des niveaux excités du champ cristallin peut en principe être envisagée pour des mesures de diffusion neutronique inélastique. Connaissant les difficultés d'une telle méthodologie en présence de distribution large, on peut aussi envisager l'application de la spectroscopie Mössbauer d'un atome sonde (Dy) dans une matrice magnétique ayant une température d'ordre élevé afin d'effectuer des mesures dans l'état ordonné (jusqu'à haute température (100 K) (alliage à base de Gd ou de Tb par exemple).

D'autres résonances Mössbauer (T_m , E_r) pourraient aussi être mises à profit afin d'explorer les symétries locales avec des "sensibilités" différentes par l'intermédiaire de différences du coefficient de Stevens α_j et du moment angulaire total J .

Enfin, il serait intéressant d'examiner plus précisément les liens entre la structure et les propriétés électroniques, à l'aide d'expériences de photoémission, de spectroscopie optique et de rayons X, de propriétés de transport, etc.

Dans l'état actuel des recherches sur les milieux amorphes, une étude complète et cohérente présenterait un intérêt certain, surtout dans la mesure où tout un faisceau de résultats pourrait être obtenu sur un même système "bien choisi". C'est dans un tel sens que les recherches expérimentales sur les amorphes métalliques seront poursuivies au Laboratoire, en collaboration avec d'autres organismes.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- ABD- ELMEGUID M M, MICKLITZ H and KAINDL G, 1981 Phys. Rev. B23 75
- AFANASEV A M and ONISHCHENKO E U, 1976 Sov. Phys. JETP 43 322
- AHARONY A and PYTTE E, 1980 Phys. Rev. Lett. 45 1583
- ANDERSON P W, HALPERIN B I and VARMA C M, 1972 Phil. Mag. 25 1
- ARCE R, DE LA CRUZ F and FINK H J, 1982 Solid State Commun. 42 575
- ARRESE - BOGGIANO R, CHAPPERT J, COEY J M D, LIENARD A and REBOUILLAT J P, 1976 J. de Physique C6 37 771
- ASOMOZA R, CAMPBELL I A, FERT A, LIENARD A and REBOUILLAT J P, 1979 J. Phys. F Metal Phys. 9 349
- BAER Y, BUSCH G, 1974 J. Electron Spectro and Relat. Phenom. 5 611
- BALOGH J and VINCZE I, 1978 Sol. State Comm. 25 695
- BARNES, 1979 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths p.387, ed. K.A. Gschneider, L.R. Eyring, North Holland
- BAUMINGER E R, FELNER I, FROINDLICH D, LEVRON D, NOWIK I, OFER S and YANOVSKY R, 1974 J. Physique Coll. C6 35 61
- BAUMINGER E R, FELNER I and OFER S, 1978 J. Magn. Mater. 7 317
- BENNET C H, 1973 J. Appl. Phys. 43 2727
- BERGMANN H W, MORDIKE B L, 1981 J. of Materials Science 16 863
- BERNAL J D, 1960 Nature 185 68
1964 Proc. Roy. Soc. A280 299
- BERRADA A, DURAND J, HASSANAIN N and LOEGEL B, 1979 J. Appl. Phys. 50
7621

BERRADA A, Thèse d'Etat ULP Strasbourg, 1981

BHATTACHAJEE A K and COOBLIN B, 1982 J. Phys. F Metal Phys. 12 2065

et 1992 Crystalline Electric Fields Effects

in f-Electron Magnetism, 1, ed. by R.P. Guertin, W. Suski and Z. Zolnierak
Plenum Press - New York

BIERI J B, Thèse de 3ème Cycle Orsay, 1981

BIERI J B, SANCHEZ J, FERT A, BERTRAND D and FERT A R, 1982 J. Appl.
Phys. 53(3) 2347

BIGOT J, 1983, Ecole d'Hiver sur les Amorphes Métalliques, Janvier 1983
Ed. de Physique, à paraître

BLEANEY B and STEVENS K H J, 1953 Report on Progr. in Phys. 16 108

BLETRY J, 1978 Z. Naturforschung A 33 327

BLETRY J, 1979 Thèse d'Etat Grenoble
1980 Rev. Phys. Appl. 15 1019

BONNENFANT A, FRIEDT J M, MAURER M and SANCHEZ J P, 1982 J. Physique 43
1475

BORCHI E and DE GENNARO S, 1982 J. of Magn. Mater. 25 279 et 27 227
1982 Phys. Rev. B 25 1540

BOUCHER B, LIENARD A, REBOUILLAT J P and SCHWEITZER J, 1979 J. Phys. F 9
1421

BOUDREAU D S and MCGREGOR J M, 1976 dans Rapidly Quenched Metals, 323
Ed. par Grant et Giessen, MIT, Cambridge, Mass.

BOUDREAU D S and FROST H J, 1981 Phys. Rev. B 23 1506

BOURGOIN J, 1980 Sol. State Comm. 34 25

BRENNER D, 1963 Electrodeposition of Alloys, Acad. Press, New York

BRUZZONE G and MERLO F, 1982 J. of Less Common Met. 85 285

- BUSCHOW K H J and BEEKMANS N M, 1978 Proc. of the 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, ed. by the Metals Society, Londres, 133, Vol.2
- BUSCHOW K H J, 1979 Rep. Prog. Phys. 42 1375
- BUSCHOW K H J and van der HOOGENHOF W W, 1979 J. Magn. Magn. Mater 12 123
- BUSCHOW K H J, 1980 J. Magn. Magn. Mater. 21 97
- BUSCHOW K H J, 1980 J. Appl. Phys. 51 2795
- CALLEN E, LIU Y J and CULLEN J R, 1977 Phys. Rev. B16 263
- CAMPAGNA M, WERTHEIM G K and BAER Y, 1979 Photoemission in Solids II Vol.27, ed. L. Ley and M. Cardona (Springer Verlag, Berlin, 1979)
- CARGILL G S, 1975 Solid State Physics Vol.30, eds. Seitz F, Turnbull D and Ehrenreich H (New York) Academic Press p.227
- CARGILL G S, 1980 Liquid and Amorphous Metals 161 ed. by Lüscher F and Coufal H (SIJTHOFF and NOORDHOFF)
- CARGILL G S, 1981 Atomic Energy Review, Suppl. n°1, 63 IAEA (Vienne)
- CHAPPERT J, 1982 Magnetism of Metal and Alloys, ed. M. Cyrot, Amsterdam, (North Holland)
- CHAPPERT J, ASCH L, BOGE M, KALVIUS G M and BOUCHER B, 1982 J. Magn. Magn. Mater. 28 124
- CHIEN C L, HSU J H, VICCARO P J, DUNLAP B D, SHENOY G K and CHEN H S, 1981 J. Appl. Phys. 52 1750
- COCHRANE R W, HARRIS R, PLISCHKE M, 1974 J. of Non Crystalline Solids 15 239
- COCHRANE R W, HARRIS R, PLISCHKE M, ZOBIN D and ZUCKERMANN M J, 1975 Phys. Rev. B5 1969
- COCHRANE R W, HARRIS R, PLISCHKE M, ZOBIN D and ZUCKERMANN M J, 1975 J. Phys. F 5 763

- COCHRANE R W, HARRIS R and ZUCKERMANN M J, 1978 Physics Reports 48 1
- COEY J M D, CHAPPERT J, REBOUILLAT J P and WANG T S, 1976 Phys. Rev. Lett. 36 1061
- COEY J M D, 1978 J. Appl. Phys. 49 1646
- COEY J M D and von MOLNAR S, 1978 J. Physique Lettres 39 L 327
- COHEN R L, HÜFNER S and WEST K W, 1969 Phys. Rev. 184 263
- CORNELISON S G, SELLMYER D J, ZHAO J G and CHEN Z D, 1982 J. Appl. Phys. 53 2330
- CZJZEK G, FINK J, GÖTZ F, SCHMIDT H, COEY J M D, REBOUILLAT J P and LIENARD A, 1981 Phys. Rev. B 23 2513
- CZJZEK G, WESCHENFELDER D, OESTREICH V, SCHMIDT H, VAURES A and MAURER M, 1983, Proc. of the LAM 5 Conf. Los Angeles USA to appear in J. non Cryst. Sol. 1984
- DE CRESCENZI M, BALZAROTTI A, COMIN F, INCOCCIA L, MOBILIO S and MOTTA N, 1981 Sol. State Comm. 37 921
- DE GENNES P G, 1962 J. Physique et le Radium 23 510
- DINI K, COWLAM N and DAVIES H A, 1982 J. Phys. F Metal Phys. 12 1533
- DORMANN E, SCHAAFHAUSEN L and BUSCHOW K H J, 1976 J. Magn. Magn. Mater. 2 177
- DORMANN E, 1977 J. Magn. Magn. Mater. 6 87
- DUBOIS J M, Thèse d'Etat INPL Nancy, 1981
- DUNLAP B D, 1983 J. Magn. Magn. Mater. 37 211
- DURAND J and POON S J, 1979 J. Phys. 40 C9 231
- DURAND J, 1980 J. Physique Coll. 41 C8 609
- DURAND J, 1981 Atomic Energy Review, Suppl. n°1, 143 IAEA (Vienne)
- EDWARDS S F and ANDERSON P W, 1975 J. Phys. F Metal Phys. 7 965

- EGAMI T, 1978 J. Mater. Sci. 13 2587
- EIBSCHUTZ M, LINES M E and NASSAU K, 1980 Phys. Rev. B 21 3667
- EICHLER D, Thèse de Docteur-Ingénieur ULP Strasbourg, 1982
- EICHLER D, OUSSET J C, CANTALOUPE S, BERRADA A and DURAND J, 1983
Vth Int. Conf. on Phys. of Non-Cryst. Solids, Montpellier-Juillet 1982
à paraître dans J. Physique, Coll. C9 671
- EISENBERGER P and BROWN G S, 1979 Sol. State Comm. 29 481
- EISENBERGER P, 1981 Hyperfine Interactions 10 915
- ERNST U, FELSCH W, SAMWER K, 1980 J. Magn. Magn. Mater. 15-18 1375
- FELSCH W, KUSHNIR S G, SAMWER K, 1980 J. Physique Coll. C8 41 630
- FERRER R, HARRIS R, ZOBIN D, ZUCKERMANN M J, 1978 Sol. State Comm.
26 451
- FERRER R, HARRIS R, SUNG S H and ZUCKERMANN M J, 1979 J. de Physique
Coll. C5 40 221
- FERT A and CAMPBELL I A, 1978 J. Phys. F Metal Phys. 8 L57
- FERT A and SPANJAARD D, 1979 J. Phys. Coll. 40 C5 248
- FINNEY J L, 1970 Proc. Roy Soc. London A 319 479
- FINNEY J L, 1981 Amorphous Polymorphism p.439 dans Diffraction Studies
of non Crystalline Substances, ed. by I Hagattai, W S Orville-Thomas
(Elsevier)
- FLANK A M, LAGARDE P, RAOUX D, RIVORY J and SADOUC A, 1982 Proc. of the
4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals 393, ed. by T. Masumoto and
k. Suzuki, The Japan Institute of Metals
- FLECHON J and KUHNAST F A, 1972 J. Chim. Phys. 78 1136

- FRIEDT J M, SHENOY G K and DUNLAP B D, 1979 J. Physique C2 40 243
- FRIEDT J M and DANON J, 1978 Mössbauer Spectroscopy : Principles and Exemples of Chemical Applications in Modern Physics in Chemistry Acad. Press, New York, ed. by E Fluck and V I Goldanskii
- FUJITA F E, 1981 Atomic Energy Review, Suppl. n°1, 173 IAEA (Vienne)
- GAROCHE P, VESSIE J J and DURAND J, 1980 a J. Physique Letters 41 L 357
- GAROCHE P, FERT A, VESSIE J J and BOUCHER B, 1980 b J. Magn. Magn. Mater. 15-18 1397
- GASKELL P H, 1979 a J. Phys. C Solid State Physics 12 4337
- GASKELL P H, 1982 Nucl. Instr. and Methods 199 45
- GASKELL P H, 1979 b J. Non-Cryst. Solids 32 207
- GASKELL P H, 1982 Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals 247, ed. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals
- GASKELL P H, GLOVER D M, LIVESEY A K, DURHAM P J and GREAVES G N, 1982 J. Phys. C Solid State Phys. 15 L 597
- GELLATLY B J and FINNEY J L, 1982 J. of Non Cryst. Solids 50 313
- GONSER U, GHAFARI M and WAGNER H G, 1978 J. Magn. Magn. Mater. 8 175
- GONSER U, 1981 Atomic Energy Review. Suppl. n°1, 5 et 203, IAEA (Vienne)
- GÖRLICH E A, LATKA K, KURIEC R and TOMALA K, 1979 J. Physique Coll. 40 C2 654
- GRUZALSKI G R and SELLMYER D J, 1979 Phys. Rev. B 20 194
- HAFNER J, 1980 Phys. Rev. B 21 480
- HAFNER J, 1982 J. Phys. F Metal Phys. 12 L 205
- HANDRICH K, 1969, Phys. Status Solidi K 55 32
- HANG NAM Ok and MORISH A H, 1980 Phys. Rev. B 22 3417

- HARRIS R, FLISCHKE M and ZUCKERMANN M J, 1973 Phys. Rev. Lett. 31 160
1974 et J. de Physique 35 C4 265
- HASSANIAN N, Thèse de 3ème cycle ULP Strasbourg, 1980
- HASSANIAN N, BERRADA A, DURAND J and LOEGEL B, 1980 J. Magn. Magn. Mater. 15-18 1377
- HENRY M, VARRET F, TEILLET J, FERREY G, MASSENET D and COEY J M D, 1980 J. Physique Coll. 41 C1 279
- HERNANDEZ H, FERRER R and ZUCKERMANN M J, 1980 Can. J. of Physics 58 629
- HEUBES P, KORN D, SCHATZ G and ZIBOLD G, 1979 Phys. Letters 74 A 267
- HÜFNER S and WERNICK J H, 1968 Phys. Rev. 173 448
- HURRAY P G, KIRTHLINK T J, OBENSHAIN F E, THOMSON J O and CHENG MAY TUNG, 1976 Phys. Rev. B14 4776
- HURD C M, 1982 Contemp. Phys. 23 469
- HUTCHINGS M T, 1964 Solid State Physics 16 227
- JACOBBAEUS P, MADSEN J U, KRAGH F and COTTERILL R M, 1980 Phil. Mag. B41 11
- JOFFRIN J, 1979 dans ILL CONDENSED MATTER p.65, Ed. R. BALIAN, R. MAYNARD and G. TOULOUSE, North Holland
- KALVIUS G M, KLEIN U F and WORTMANN G, 1974 J. Physique Coll. 35 C6 139
- KAUFMANN E N and VIANDEN R J, 1979 Rev. Mod. Phys. 51 161
- KAVESH S, 1976 Chap. 2, Metallic Glasses, Ed. par : American Society for Metals, Metals Park, Ohio (USA)
- KIMBALL C W, DWIGHT A E, KALVIUS G M, DUNLAP B D and NEVITT M V, 1975 Phys. Rev. B12 819

KIRCHMAYR H R, POLDY C A, GROESSINGER R, HAFERL R, HILSCHEK G, STEINER W
and WIESINGER G, 1979 Handbook of Physics and Chemistry of Rare - Earths
Ed. by K'A GSCHNEIDER and L R Eyring North Holland 55, Vol.2

KLEMENS W, WILLENS R H and DUWEZ P, 1960 Nature 187, 809

KOHAKI D, LESON A, PURWINS H G and FURRER A, 1982 Solid State Comm. 43
965

KRILL G, AMAMOU A, BERRADA A, DURAND J and HASSANIAN N B, 1980 J. Physique
41 C8 799

KRILL G, DURAND J, BERRADA A, HASSANIAN N and RAVET M F, 1980 Solid State Comm.
35 547

KRILL G, KAPPLER J P, RÖHLER J, RAVET M F, LEGER J M and GAUTIER F in
Valence Instabilities, Ed. by WACHTER P and BOPPART H, North Holland
Publishing Comp. 1982, p.155

KRONIG R L, 1931 Z. Physik 70 317

1932 Z. Physik 75 191, 468

KROPP H, ZIPF W, DORMANN E and BUSCHOW K H J, 1979 J. Magn. Magn. Mater.
13 224

KUDO T, EGAMI T and RAO K V, 1982 J. Appl. Phys. 53 2214

LAHRICHI M, Thèse de 3ème cycle ULP Strasbourg, 1977

LAUER J and KEUNE W, 1982 Phys. Rev. Lett. 48 1850

LINES M E, 1979 Phys. Rev. B20 3729

LINES M E, 1982 J. Phys. Chem. Solids 43 723

LITTERST F J, AFANASEV A M, GOROBCHENKO U D and KALVIUS G M, 1979 J. Phys.
C12 5551

LITTERST F J, FRIEDT J M, THOLENCE J L and HOLTZBERG F, 1982 J. Phys. C
Solid State Physics 15 1049

- LIU S H, 1978 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths
Ed. by GSCHNEIDER K A and EYRING L R, North Holland 233, Vol.1
- LIU B X, JOHNSON W L, NICOLET M A and LAU S S, 1983 Appl. Phys. Lett.
42 45
- LOGAN J, 1975 Scripta Metall. 9 379
- LUBORSKY F E, 1980 Ferromagnetic Materials, Vol.1, Ed. WOHLFARTH E P
Amsterdam North Holland, p.451
- LUBORSKY F E, FRISCHMANN P G and JOHNSON L A, 1980 J. Magn. Magn. Mater.
19 130
- LYTLE F W, SAYERS D E and STERN E A, 1975 Phys. Rev. B11 4825
- MCGUIRE T R and GAMBINO R J, 1979 J. Appl. Phys. 50 7653
- McMASTERS O D, GSCHNEIDER K A Jr, BRUZZONE G and PALENZONA A, 1971
J. Less Common Met. 25 135
- MALOZEMOFF A P and IMRY Y, 1983 J. Magn. Magn. Mater. 31-34 1425
- MANGIN Ph, 1983 Ecole d'Hiver sur les Amorphes Métalliques, Janvier 1983
Ed. de Physique, à paraître
- MANHEIMER M A, BHAGAT S M and CHEN H S, 1982 Phys. Rev. B26 456
1982 J. Applied Phys. 53 7737
- MARCHAL G, MANGIN Ph and JANOT Ch, 1975 Phil. Mag. 32 1007
- MASSON G, 1968 Nature 217 733
- MAWELLA K J A and HONEYCOMBE R W K, 1982 Proc. of the 4th Int. Conf.
and Rapidly Quenched Metals 185, Ed. by MASUMOTO T and SUZUKI K, The
Japan Institute of Metals
- MEYER M, FRIEDT J M, IANNARELLA L and DANON J, 1975 Solid State Commun.
17 585

- MEZEI F, 1983 J. Magn. Magn. Mater. 31-34 1327
- MIEDEMA A R, De BOER F R and BOOM R, 1977 Calphad 1 341
- MIEDEMA A R, BOOM R and De BOER F R, 1975 J. Less Common Met. 41 283
- MIEDEMA A R and Van der WOUDE F, 1980 Physica B100 145
- MIZOGUCHI T, McGUIRE T R, KIRKPATRICK S and CAMBINO R J, 1977 Phys. Rev. Lett. 38 89
- MIZOGUCHI T, SHIOTANI N, MIZUTANI U, KUDO T, YAMADA S, 1980 J. Physique C8-41 183
- MIZOGUCHI T, KUDO T, IRISAWA T, WATANABE N, NIMURA N, MISAWA M and SUZUKI K, 1978 Proc. of the 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals 415, Ed. by The Metal Society Londres
- MOFFATT W G, 1978 The Handbook of Binary Phase Diagrams, Vol.1 (Schenectady N Y : General Electric)
- MORGOWNIK A F G and MYDOSH J A, 1981 Phys. Rev. B 24 5277
- MORGOWNIK A F J and MYDOSH J A, 1983 Solid State Comm. 47 325
- MULLER-WARMUTH W and ECKERT H, 1982 Physics Reports 88 91
- MURANI A P, 1981 J. Magn. Magn. Mater. 22 271
- MYDOSH J A, 1980 J. Magn. Magn. Mater. 15-18 97
 1981 dans Magnetism in Solids
 Ecole d'Eté de l'Otan (Ecosse) p.85
 Ed. GRACKNELL A P, VAUGHAN R A, Scottish Universities
 Summer School in Physics - Edinbourg G.B.
- NAGEL S R and TAUC J, 1975 Phys. Rev. Lett. 35 380
- NAGEL R S, GUBLER U M, HAGUE C F, KRIEG J, LAPKA R, OELHAFEN P, GÜNTHERODT H J, EVERS J, WEISS A, MORUZZI U L and WILLIAMS A R, 1982 Phys. Rev. Lett. 49 575

- NEEL L, 1949 Am. Geophysique 5 99
- NINOMIYA T and KOIZUMI H, 1982 Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, 259, Ed. by MASUMOTO T and SUZUKI K, The Japan Institute of Metals
- NITSCHÉ J, PELZ J, HÜFNER S and STEINER P, 1972 Solid State Commun. 10 145
- NOLD E, LAMPARTER P, OLDRICH H, RAINER-HARBACH G and STEEB S, 1981 Z. Naturforschung 36a 1032
- NOWIK I, DUNLAP B D and WERNICK J H, 1973 Phys. Rev. B 8 238
- OFER S, NOWIK I and COHEN S G, 1968 dans Chemical Applications of Mössbauer spectroscopy (Ed. GOLDANSKII G, Herber - Academic Press - New York) p.427
- O'SHEA M J and GELLMYER D J, 1982 J. Appl. Phys. 53 7722
- PANISSOD P, ALIAGA-GUERRA D, AMAMOU A, DURAND J, JOHNSON W L, CARTER W L and POON S J, 1980 Phys. Rev. Lett. 44 1465
- PANISSOD P, DURAND J and BUDNICK J I, 1982 Nucl. Instr. and Methods 199 99
- PANISSOD P, BAKONYI I and HASEGAWA R, 1983 Phys. Rev. B 28 2374
- PANISSOD P, BAKONYI I and HASEGAWA R, 1983 Proc. of the Inter. Conf. on Magnetism Kyoto, 1982 J. Magn. Magn. Mater. 31-34 1523
- PAPPA C and BOUCHER B, 1980 J. Magn. Magn. Mater. 15-18 97
- PELCOVITS R A, PYTTE E and RUDNICK J, 1978 Phys. Rev. Lett. 40 476
- PERSCHEID B, BÜCHSLER H and FORKER M, 1976 Phys. Rev. B14 4803
- PERSCHEID B and FORKER M, 1978 Z. Phys. B31 49
- PHILLIPS J C, 1972 J. Low Temp. Phys. 7 351

- PICKART S J, RHYNE J J and ALPERIN H A, 1974 Phys. Rev. Lett. 33 424
- POLK D E, 1971 J. of non Cryst. Solids 5 365
- POLK D E and GIESSEN B C, 1976 Ch.1 dans Metallic Glasses Ed. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (USA)
- POON S J, 1980 Phys. Rev. B 21 343
- POLUCHIN V A, DZUGUTOV M M, UCHOV V F and VATOLIN N A, 1980 J. de Physique C 8 284
- PROSSER H, WAGNER F E, WORTMANN G, KALVIUS G M and WAPPLING R, 1975 Hyperfine Interactions 1 25
- RAINFORD B D, SAMADIAN V, BEGUM R J, LEE E W and BURKE S K, 1982 J. Appl. Phys. 53 11, 7725
- RAO K V, FÄHNLE M, FIGUEROA E, BECKMAN O and HEDMAN L, 1983 Phys. Rev. B 27 3104
- RAOUC D, SADOUC J F, LAGARDE P, SADOUC A and FONTAINE J, 1980 J. Physique Coll. 41 C8 207
- REBOUILLAT J P, LIENARD A, COEY J M D, ARRESE-BOGGIANO R and CHAPPERT J, 1977 Physica 86-88 B 773
- RHYNE J J, 1979 Handbook of Physics and Chemistry of Rare-Earths, Ed. by GSCHNEIDER K A and EYRING L R, North-Holland, 259, vol.2
- ROBERTS L D, BECKER R L, OBENSHEIN F E and THOMSON J O, 1965 Phys. Rev. 137 A 895
- RUDERMANN M A and KITTEL C, 1954 Phys. Rev. 96 99, KASUYA T, 1956 Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 16 45, YOSHIDA K, 1957 Phys. Rev. 106 893
- SADOUC J F, DIXMIER J and GUINIER A, 1973 J. of non Cryst. Solids 46 12
- SADOUC J F, Thèse d'Etat Orsay, 1976

- SADOC J F, DIXMIER J, 1976 Mater. Sci. Eng. 23 187
- SADOC A, RAOUX D, LAGARDE P and FONTAINE A, 1982 J. non Cryst. Solids 50 331
- SANCHEZ J P, FRIEDT J M, SHENOY G K, PERCHERON A and ACHARD J C, 1976 J. Phys. C Solid State Physics 9 2207
- SANCHEZ J P, MAURER M and FRIEDT J M, 1981 Conférence Internationale sur les Applications de l'Effet Mössbauer (Inde - Jaipur) publié dans : Proceeding of the Indian Academy of Science 1982 p.353
- SANCHEZ J P and FRIEDT J M, 1982 J. Physique 43 1707
- SANCHEZ J P, FRIEDT J M, HORNE R and Van DUYNVELDT A J, 1983 J. Phys. C Solid State Physics, to appear
- SCHURER P J and MORRISH A H, 1981 Phys. Rev. B23 1006
- SCHWEITZER J, 1982 Nucl. Instr. and Methods 199 115
- SELLA C, 1969 1er Symposium Européen sur la Pulvérisation Cathodique Ed. C V C Bendix
- SELLMYER D J, HADJIPANAYIS G and CORNELISON S G, 1980 J. non Cryst. Sol. 40 437
- SHENOY G K and DUNLAP B D, 1969 Nucl. Instr. Methods 71 285
- SHENOY G K, DUNLAP B D, KALVIUS G M, TOXEN A M and GAMBINO R J, 1970 J. Appl. Phys. 41 1317
- SHERRINGTON D and KIRKPATRICK S K, 1975 Phys. Rev. Lett. 35 1792
- SHTRIKMAN S and WOHLFARTH E P, 1981 Physics Letters 85A 467
- SKRIVER H L, 1982 Phys. Rev. Lett. 49 1768
- STEVENS K H J, 1952 Proc. Phys. Soc. (London) A65 209

- STEVENS J C and DUNLAP B D, 1976 Phys. Chem. Ref. Data 5 1093
- STEWART G A and WORTMANN G, 1981 Physics Letters 85 A 185
- SUNDSTRÖM L J, 1978 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths
Ed. by GSCHNEIDER K A and EYRING L R, North Holland, 379, Vol.1
- SZEFTEL J and ALLOUL H, 1979 Phys. Rev. Lett. 42 1691
- TEO B K and LEE P A, 1979 J. of Am. Chem. Soc. 101 2815
- TEO B K, 1981, p.13 dans EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications
Ed. by TEO B K and JOY D C, Plenum Press, New-York
- THOME L, MENDOZA-ZELIS L, BROSSARD L, KROLAS K, CHAUMONT J, BERNAS H
and COHEN C, 1982 Nucl. Instr. and Methods 199 437
- THOULESS D J, ANDERSON P W and PALMER R, 1977 Phil. Mag. 35 593
- TOMALA K, CZYZEK G, FINK J and SCHMIDT H, 1977 Solid State Commun. 24
857
- TAI C L, HONG J and GIESSEN B C, 1982 Rapidly Quenched Metals, Vol.II,
Ed. MASUMOTO T and SUZUKI K (Sendai : Japan Institute of Metals) p.1327
- TAO S S and SPAEPEN F, 1982 Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly
Quenched Metals, Vol.1, p.463, Ed. MASUMOTO T and SUZUKI K, The Japan
Institute of Metals
- TYAGI S, STEINBERG J and LORD A E Jr, 1980 Appl. Phys. Lett. 37 618
- VAN STEENWIJK F J, 1976 Thèse Université de Leiden (Pays Bas)
- VAN STEENWIJK F J, HUISKAMP W J, LE FEVER H Th, THIEL R C and BUSCHOW K H J,
1977 Physica B 86-88 89
- VINCZE I and VAN DER WOUDE F, 1980 J. non Cryst. Sci. 42 499
- VON HEIMENDAHL L, 1979 J. Phys. F Metal Phys. 9 161

- VON LÖHNEUSEN H, SCHINK H J, FELSCH W, SAMWER K and SCHRÖDER H, 1981
Physica 107 B 631
- VON MOLNAR S, MCGUIRE T R, GAMBINO R J and BARBARA B, 1982 J. Appl.
Phys. 53 7666
- WAGNER C N J and RUPPERSBERG H, 1981 "Atomic Energy Review" Suppl. n°1 101
IAEA Vienne
- WAGNER D and WOHLFARTH E P, 1982 Physica 112 B 1
- WESCHENFELDER D, CZYZEK G, OESTREICH V, SCHMIDT H, VAURES A and MAURER M,
1983 Proc. of the Hyperfine Interactions Conference, Groningen, to appear
in Hyperfine Interactions 1984
- WICKMAN H H, 1966 dans : Mössbauer Effect Methodology
Ed. CRUVERMAN I J, Plenum Press, New-York, p.39
- WICKMAN H H, KLEIN M P and SHIRLEY D A, 1966 Phys. Rev. 152 345
- WILLIAMS A, 1981 J. non Crystalline Solids 45 183
- YAKINTHOS J K, IKONOMOU P F and ANAGNOSTOPOULOS T, 1978 J. Magn. Magn.
Mater. 8 308
- YATSUYA S, MASSALSKI T B and IVES L K, 1982 Proc. of the 4th Int. Conf.
on Rapidly Quenched Metals, 165, Ed. by MASUMOTO T and SUZUKI K, The Japan
Institute of Metals
- YESHURUN Y, SALAMON M B, RAO K V and CHEN H S, 1981 Phys. Rev. B 24 136
- ZACHARIASEN W H, 1932 J. Am. Chem. Soc. 54 3841

La symétrie locale (caractérisée par le tenseur gradient de champ électrique) ainsi que la distribution radiale des distances interatomiques (obtenue par l'EXAFS) sont déterminées dans quelques alliages amorphes de terres-rares : les résultats révèlent un accroissement de l'ordre local en présence de fortes interactions hétéroatomiques.

Différents types d'ordres magnétiques (ferromagnétisme, verre de spin, verre de spin réentrant) sont observés dans les alliages d'europium avec des métaux simples (Al, Mg, Zn, Ga, Cd, Au) ; cette diversité est attribuée à la sensibilité de l'échange magnétique à la présence d'électrons de conduction non-s.

Un comportement magnétique très différent (aspéromagnétisme) est révélé dans les alliages de dysprosium. Les propriétés hyperfines et moyennes, résultant d'effets de champ cristallin sur l'ion Dy^{3+} , sont interprétées à l'aide des données de symétrie locale. La considération des termes quadratiques axiaux et non-axiaux dans l'Hamiltonien électronique est nécessaire et suffisante pour représenter les résultats expérimentaux.

MOTS CLES : AMORPHE, ORDRE LOCAL, TERRE RARE, MAGNETISME,
CHAMP CRISTALLIN, EFFET MOSSBAUER, EXAFS .

Local symmetry (as evaluated from the electric field gradient tensor) and radial distribution functions (obtained by EXAFS measurement) are determined in a series of amorphous rare-earth base alloys. Local order is found to increase with the extent of heteroatomic interactions.

Various magnetic phases (including ferromagnetic, spin-glass, reentrant spin-glass) occur for europium alloys with simple metals (Mg, Zn, Cd, Al, Au, ...). This variety reflects the sensitivity of exchange interactions to the presence of non-s conduction electrons.

Asperomagnetic structures are established for the Dy alloys. The crystalline electric field interactions at the Dy^{3+} ions are interpreted with the help of local symmetry data. Quadratic axial and non-axial crystal field terms are sufficient and necessary in order to account for the hyperfine and bulk experimental results.