Classification
Physics Abstracts
71.40

Aimantation des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ préparés par différentes techniques

J. Fléchon, M. Lahrichi, F. Machizaud et F. A. Kuhnast

Laboratoire de Physique des Dépôts Métalliques, Université de Nancy I, BP 239,
54506 Vandoeuvre-Les-Nancy Cedex, France

(Reçu le 23 novembre 1983, révisé les 21 mai et 12 octobre 1984, accepté le 19 octobre 1984)

Résumé. — Nous avons effectué des mesures d'aimantation sur des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ préparés par voie chimique et électrolytique, de concentration $0,20 \lesssim x \lesssim 0,32$, et avons examiné l'influence sur les mesures du mode de préparation, de la concentration en métalloïde, et de la température de recuit.

Abstract. — We have measured the magnetization on amorphous alloys $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ prepared by chemical and electrolytical ways. Their concentrations in x are $0.20 \lesssim x \lesssim 0.32$. We examine the influence of the preparation mode, the metalloid concentration and the annealing temperature on the data.

1. Introduction.

Les propriétés physiques et particulièrement magnétiques des alliages amorphes de Co-B obtenus par voie chimique, par évaporation sous vide, ou par pulvérisation, ont fait l'objet d'études récentes [1-3]. Notamment les auteurs [1] trouvent pour des couches d'épaisseur d'environ 2 000 Å, une valeur du moment magnétique μ_s de près de 30 % inférieure à celle des composés cristallins de même composition. Ils attribuent cette différence à la non-homogénéité en épaisseur des échantillons.

En ce qui concerne les composés Co-B amorphes obtenus par trempe ultra-rapide [4-8], la valeur de μ_s est comparable à celle relative aux composés cristallins. La variation du moment μ_s en fonction de la concentration en bore peut être interprétée en termes d'une bande hybridée issue des états 4s-3d du métal et 2sp du métalloïde ainsi que le montrent des expériences de photoémission [9-10] et de RMN [11].

Nous rapportons dans ce travail une étude comparative des mesures d'aimantation effectuées sur des échantillons amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ préparés par oxydo-réduction en phase liquide (alliages en poudres ou couches minces) et par électrolyse. Nous suivons l'évolution du moment μ_s avec la concentration atomique en bore ainsi qu'en fonction des traitements thermiques subis par le matériau.

2. Préparation et méthodes expérimentales.

Les alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ sont réalisés par réduction d'un sel de cobalt (acétate de cobalt) par un hydroborure alcalin (KBH_4) en présence d'ions Pd^{++} agissant comme catalyseur. Suivant les conditions expérimentales [12], nous obtenons des poudres amorphes de concentration $0,25 \lesssim x \lesssim 0,32$, ou des couches minces sur des lames porte objet de microscope. Les dépôts électrolytiques sont réalisés par une électrolyse classique à l'air libre [12]. La cathode est une électrode de cuivre de 2 cm × 2 cm, l'anode est une électrode de platine pur. L'épaisseur des couches obtenues peut atteindre 50 µm.

Il est bien connu que les alliages préparés par électrolyse ou par réduction chimique contiennent un certain nombre d'impuretés et particulièrement de l'hydrogène [13]. Nous avons constaté que les poudres et les couches minces renferment en outre une quantité assez importante d'eau, qu'ils perdent lors d'un traitement thermique. La perte relative de masse pour les alliages en poudre peut atteindre 15 % et 10 % pour les couches minces. Il a été tenu compte de cette perte de masse dans la détermination de la teneur en bore de l'alliage, et dans le calcul des grandeurs physiques.

Le dosage du bore est effectué par absorptiométrie à l'aide d'un spectrophotomètre Jean et Constant, l'incertitude relative moyenne sur les mesures est

de 3 %. La caractérisation structurale des poudres chimiques, et des dépôts électrolytiques, a été effectuée par diffraction X à température ambiante, celle des couches minces par microscopie électronique sur appareil Jeol 200 CX de résolution 3,5 Å. Les mesures d'aimantation ont été obtenues sur un magnétomètre Foner ($H \leq 20$ kG) avec une précision expérimentale de 1 %. Les couches minces, décollées de leur support, utilisées pour ces mesures ont une épaisseur de l'ordre de 2 000 Å. Signalons enfin que tous les recuits des alliages ont été conduits sous une pression de 10^{-6} torr pendant 5 heures.

3. Résultats expérimentaux.

3.1 ALLIAGES NON RECUIITS.

3.1.1 Propriétés structurales. — Les diagrammes de diffraction X relatifs aux alliages en poudre, ainsi que les clichés de micro-diffraction électronique des couches minces [6d], montrent que ces alliages possèdent les caractéristiques de l'état amorphe.

Les fonctions d'interférence et de répartition des alliages $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ en poudre (Figs. 1a, 2a) sont semblables à celles des alliages amorphes $\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x$ chimique [14]. Pour $x < 0,28$, elles présentent un spectre de raies superposées aux anneaux de l'amorphe et qui disparaît lorsque les échantillons sont recuits au-delà de 200 °C. Ce spectre de surstructure déjà observé sur les alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{P}_x$ chimique [15] ainsi que sur les alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x$ chimique [14] ne conduit à aucun des composants pouvant exister dans la matrice. Il a été interprété comme résultant d'un arrangement local hexagonal d'agrégats noyés dans la matrice amorphe [15, 16].

Fig. 1. — Fonctions d'interférence de l'alliage $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ (poudre)

a : non recuit, b : recuit à 200 °C.

[Interference functions of $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ (powder)
a : before annealing, b : annealed at 200 °C.]

Fig. 2. — Fonctions de répartition réduite $P(r)$ du composé $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ (en poudre)

a : non recuit, b : recuit à 200 °C.

[Distribution functions of $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ (powder)
a : before annealing, b : annealed at 200 °C.]

L'ordre local observé dans les alliages $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ étant voisin de celui existant dans le borure Co_3B , il y a tout lieu de penser à un arrangement d'agrégats élémentaires de type « Co_3B ».

3.1.2 Mesures d'aimantation. — Les courbes d'aimantation obtenues à 4,2 K pour différentes concentrations, et pour différents types d'échantillons amorphes, sont caractéristiques d'un matériau ferromagnétique (Fig. 3). Pour tous les échantillons, la saturation est atteinte pour un champ magnétique appliqué de l'ordre de 10 kG. Nous avons noté que tous les échantillons présentent de l'hystérèse, même lorsque les mesures sont effectuées à 300 K ; la valeur des champs coercitifs est inférieure à 250 G. L'extrapolation à champ nul de la partie linéaire de la courbe d'aimantation nous a permis de déterminer le moment magnétique à saturation μ_s . La variation de μ_s en fonction de la concentration atomique en bore est représentée sur la figure 4, où nous remarquons qu'il existe une différence dans le comportement des alliages trempés, électrolytiques et chimiques en couches minces.

— **Dépôts électrolytiques.** — Le moment magnétique par atome de cobalt des dépôts électrolytiques décroît linéairement avec l'augmentation de la concentration en bore (Fig. 4), sa valeur est inférieure à celle relative aux alliages amorphes obtenus par trempe-rapide [4-8] et à celle des composés cristallins de même composition. Ainsi, pour la composition $x = 0,25$ correspondant à celle du borure Co_3B , le moment μ_s est égal à $0,92 \mu_B/\text{at. Co}$ alors qu'il est de $1,12 \mu_B/\text{at. Co}$ pour le borure [17].

— **Dépôts chimiques** (poudres, couches minces). — La figure 4 représente la variation de μ_s en fonction

Fig. 3. — Exemple des courbes de première aimantation des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ à $T = 4,2 \text{ K}$

couches minces : (1) $x = 0,32$, (2) $x = 0,26$

poudre : (3) $x = 0,305$, (4) $x = 0,286$, (5) $x = 0,265$, (6) $x = 0,244$

dépôts électrolytiques : (7) $x = 0,25$.

[Magnetization curves of the amorphous alloys $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ at $4,2 \text{ K}$

thin films : (1) $x = 0,32$, (2) $x = 0,26$

powders : (3) $x = 0,305$, (4) $x = 0,286$, (5) $x = 0,265$, (6) $x = 0,244$

electrolytic deposits : (7) $x = 0,25$.]

de la concentration en bore. A partir de ces courbes, nous pouvons faire les remarques suivantes :

— Les alliages chimiques ont un moment μ_s inférieur à celui des composés cristallins correspondants,

des alliages amorphes réalisés par trempe ultra-rapide ainsi que des dépôts électrolytiques.

— A concentration équivalente, le moment magnétique μ_s des alliages amorphes Co-B en poudre est supérieur à celui des couches minces.

— Le moment magnétique μ_s décroît linéairement avec l'augmentation du taux de bore. La décroissance est beaucoup plus faible pour les couches minces que pour les poudres. En effet, la pente de la droite $\Delta\mu_s/\Delta X$ est de $-0,01$ au lieu de $-0,034$ ($\mu_B/\text{at. Co}/\% \text{ at. B}$).

De même, la valeur de l'aimantation à saturation des couches minces de cobalt amorphe obtenues par évaporation sous vide [18], ainsi que celle des couches minces de Ni-P obtenues par oxydo-réduction en phase liquide [19] est inférieure à celle mesurée sur les mêmes substances cristallisées.

3.2 ALLIAGES RECUITS. — Nous avons effectué des recuits successifs sur les trois sortes d'échantillons afin de suivre leur évolution structurale et magnétique.

3.2.1 Propriétés structurales. — Du point de vue structural, l'examen des fonctions d'interférence et de répartition (Figs. 1b, 2b) montrent que tous les alliages en poudre recuits à $t_R < 250^\circ\text{C}$ conservent le caractère de l'état amorphe. Lorsque la température de recuit $250^\circ\text{C} \leq t_R \leq 400^\circ\text{C}$, nous relevons la coexistence de trois phases : une phase amorphe qui disparaît progressivement et deux phases cristallines qui s'affirment lorsque t_R croît et ceci quelle que soit la composition de l'alliage $0,25 \leq x \leq 0,32$. Les phases cristallines sont du cobalt hexagonal et du borure Co_3B (Fig. 5). Pour les échantillons de

Fig. 4. — Variation du moment magnétique μ_s ($\mu_B/\text{at. Co}$) en fonction de la concentration en bore des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$

(●) dépôts électrolytiques, (+) poudres, (Δ) couches minces (×) alliages obtenus par trempe rapide [6], (○) Takahachi [4].

[Variation of the magnetic moment μ_s , with boron concentration of amorphous alloys $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$

(●) electrolytic deposits, (+) powders, (Δ) thin films

(×) alloys fabricated by rapid quenching [6], (○) Takahachi [4].]

Fig. 5. — Diagrammes de diffraction X, à température ambiante, de l'alliage $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ avant et après traitement thermique (λCoK_α)

(1) non recuit, (2) recuit à 200 °C, (3) recuit à 250 °C, (4) recuit à 300 °C, (5) recuit à 400 °C.

[X ray diffraction diagram at ambient temperature for $\text{Co}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ before and after annealing (λCoK_α)

(1) before annealing, (2) annealed at 200 °C, (3) annealed at 250 °C, (4) annealed at 300 °C, (5) annealed at 400 °C.]

composition $x > 0,28$, les spectres X révèlent également la présence du borure Co_2B .

Dans le cas des dépôts électrolytiques, on observe, dès les recuits à 200 °C, l'apparition de cobalt présentant une orientation préférentielle (111) c.f.c. et/ou (002) hex. Les phases Co_2B et Co_3B commencent à précipiter aux environs de 400 °C et ceci quelle que soit la composition de l'alliage.

Les clichés de micro-diffraction électronique des couches minces caractérisent des échantillons amorphes et qui le demeurent à une température de recuit $t_R = 200$ °C (Figs. 6d, 6e). Au-delà de $t_R = 250$ °C, le cliché (Fig. 6f) souligne l'apparition de la phase cristalline Co hexagonale au sein de la phase amorphe.

Les micrographies des poudres (Fig. 6g) et surtout des couches minces (Fig. 6a) nous permettent de constater que les échantillons préparés par voie chimique présentent une structure granulaire. La dimension des grains est inférieure à 70 Å, le plus grand nombre des agrégats ayant une taille de l'ordre de 10 Å. Lorsque l'échantillon est recuit à 200 °C, les phénomènes de diffusion atomique provoquent la création de « ponts » entre agrégats qui s'ordonnent en fibres nettement observées sur les micrographies électroniques (Fig. 6b), ainsi qu'un net accroissement de la taille des grains. Cette évolution est à relier avec celle de la largeur à mi-hauteur ΔK du premier anneau du diagramme de diffraction X. En effet, cette largeur angulaire qui diminue lors du traitement thermique de l'échantillon, passe de $\Delta K = 0,76 \text{ Å}^{-1}$ à $0,55 \text{ Å}^{-1}$ pour un alliage à 25 % at. de bore recuit de l'ambiante à 200 °C. Au-delà de $t_R = 200$ °C, les fibres se scindent pour donner des grains de taille croissante (Fig. 6c).

3.2.2 Mesures d'aimantation. — Les courbes d'aimantation des échantillons ayant subi un traitement thermique demeurent caractéristiques d'un composé ferromagnétique, et présentent de l'hystérèse. Nous avons rapporté sur la figure 7 quelques exemples de l'évolution de μ_s (à 4,2 K) en fonction de la température de recuit t_R . Nous remarquons que quelle que soit la méthode d'obtention de l'alliage, le moment moyen par atome de cobalt subit un brusque accroissement lorsque $100 \text{ °C} < t_R < 200 \text{ °C}$, au-delà et jusqu'à $t_R = 400 \text{ °C}$ le moment des poudres et des couches minces s'accroît faiblement. Les valeurs de μ_s , pour les recuits à $200 \text{ °C} < t_R < 250 \text{ °C}$, sont sensiblement égales à celles des alliages cristallins de même composition [4].

Notons que pour des températures de traitement thermique inférieures à 200 °C, les propriétés magnétiques des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ préparés par voie chimique, subissent une importante modification, sans qu'un changement profond de leur état structural initial puisse être décelé sur les diagrammes X et les micro-diffractions électroniques.

4. Discussion.

Il convient d'abord de rendre compte de la diminution (Fig. 3) du moment magnétique à saturation μ_s par atome de cobalt en fonction de la concentration en bore des alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$. Une première hypothèse consiste à utiliser la formule proposée par Yamanchi [20], $\mu = \mu_0 - NX/1 - X$ où μ_0 est le moment magnétique initial du cobalt et N le nombre d'électrons (en μ_B) transférés du métalloïde au métal de transition. Dans le cas des dépôts électrolytiques, nous obtenons des valeurs suivantes : $\mu_0 = 1,76 \mu_B$ et $N = 2,64 \mu_B$. Nous notons que la valeur de $\mu_0 = 1,76 \mu_B$ est comparable à celle du cobalt cristallin c.f.c. $\mu = 1,74 \mu_B$ et h.c. $\mu =$

Fig. 6. — Micrographies et micro-diffractions électroniques des alliages $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$
couches minces : épaisseur $\simeq 800 \text{ \AA}$, $x = 0,32$, grossissement 150 000 ; (a, d) non recuit, (b, e) recuit 200 °C, (c, f) recuit 300 °C
poudre : $x = 0,30$, grossissement 80 000 ; (g, h) non recuit.

[A transition electron photomicrograph and micro-diffraction of alloys $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$
thin film : thickness $\simeq 800 \text{ \AA}$, $x = 0.32$, magnification = 150 000 ; (a, d) before annealing, (b, e) annealed at 200 °C, (c, f) annealed at 300 °C.
powder : $x = 0.30$, magnification = 80 000 ; (g, h) before annealing.]

$1,71 \mu_B$. D'une part, la valeur de N proche de $3 \mu_B$ pourrait suggérer dans le schéma de bandes rigides proposé par Lunquist [21] un modèle ionique de donneur qui suppose un remplissage progressif de la bande d du métal par les électrons 2sp du métalloïde. Or, l'étude par photoémission des structures de bandes de phosphures amorphes de fer conduit Amamou et Krill [9] à retenir le modèle de Switendick [22] obtenu à partir du calcul de bande de Fe_3Si . Dans ce schéma, l'auteur envisage une forte hybridation des orbitales d du métal et des orbitales sp du métalloïde, phénomène qui entraîne la création d'états localisés dans la partie basse de la bande de valence dont la partie supérieure conserve essentiellement un caractère d. De même Matsuura *et al.* [10] examinant par XPS le spectre de la bande

de valence des amorphes Fe-B, observent une étroite analogie entre les structures électroniques de Fe_3B cristallin et celle de $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ amorphe, ce qui conduit à admettre que cette structure est essentiellement affectée par l'ordre à courte distance. De même, le déplacement du pic de la bande 3d avec la concentration en bore écarte le modèle conventionnel de bande rigide. Il semble que le phénomène d'hydridation soit général dans les alliages métalloïde-métal de transition [11, 23], ce qui nous conduit à le proposer pour interpréter les résultats observés.

Les travaux théoriques [24] et expérimentaux [25] réalisés sur des couches très minces (épaisseur $< 200 \text{ \AA}$) montrent qu'à une température donnée, le moment à saturation décroît avec l'épaisseur, et que lorsque la température s'élève, la décroissance du moment

Fig. 7. — Variation du moment magnétique μ_s à 4,2 K des alliages $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ en fonction de la température du recuit (t_R)

dépôts électrolytiques : (1) $x = 0,25$, (2) $x = 0,30$

poudre : (3) $x = 0,25$, (4) $x = 0,30$

couches minces : (5) $x = 0,29$, (6) $x = 0,32$.

[Variation of the magnetic moment μ_s at 4.2 K with annealing temperature (t_R)

electrolytic deposits : (1) $x = 0.25$, (2) $x = 0.30$

powders : (3) $x = 0.25$, (4) $x = 0.30$

thin films : (5) $x = 0.29$, (6) $x = 0.32$.]

est d'autant plus rapide que l'épaisseur est plus faible. Nous pensons que cet effet, auquel il faut ajouter celui des fluctuations thermiques décrit par Néel [26], se produit également pour les alliages Co-B (couches minces et poudres), à cause de leur structure granulaire et de la petite taille des grains.

Ainsi, la faible valeur du moment magnétique μ_s dans les dépôts chimiques, pour une concentration donnée, pourrait être reliée à la finesse des grains, les plus petits étant superparamagnétiques, les autres ferromagnétiques et à l'origine de l'hystérèse observée. La brusque augmentation de μ_s pour $100^\circ\text{C} < t_R < 200^\circ\text{C}$ correspondrait à la formation de fibres de grains et à l'accroissement de leur taille.

Au-delà de $t_R = 200^\circ\text{C}$, les fibres se scindent pour donner des grains de tailles croissantes (Fig. 6c) et provoquer une légère augmentation de μ_s . A $t_R = 400^\circ\text{C}$, la valeur de μ_s est sensiblement égale à celle mesurée sur des alliages amorphes préparés par trempe rapide, et ayant subi un traitement thermique à 1 230 K [4].

L'effet de taille est très nettement mis en évidence par l'examen comparatif en fonction de la composition du moment à saturation μ_s des poudres et des couches minces mesurée à 4,2 K ainsi qu'à 300 K (Fig. 3).

La présence de grains fins dans les dépôts chimiques (poudres et couches minces) explique les valeurs de μ_s inférieures à celles observées dans les alliages massifs (électrolytiques et trempés). A composition équivalente, les valeurs plus faibles de μ_s à 4,2 K des couches minces comparées à celle des poudres traduit l'existence de grains plus fins pour les couches minces. La pente (P) de la droite donnant la variation de μ_s en fonction de la concentration en métal-loïde dans les dépôts massifs est négative, cette diminution de μ_s avec la concentration en atome de cobalt apparaît compensée dans les dépôts chimiques par une augmentation de la taille des grains, ce qui se traduit par une valeur plus faible de P pour les poudres et les couches minces. Ce phénomène est confirmé et accentué à 300 K, la pente P diminue pour les poudres et devient positive pour les couches minces (encadré Fig. 4).

Les alliages amorphes $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ ($0,20 < x < 0,30$) préparés par trempe rapide ont des températures de cristallisation supérieures à 350°C , alors que ceux préparés par électrolyse présentent, dès $t_R = 200^\circ\text{C}$, du cobalt cristallin. La cristallisation du cobalt à cette température peut provenir soit d'une phase de cobalt amorphe stabilisée par l'hydrogène occlus dans le matériau lors de son élaboration, soit de la libération du cobalt dans des zones riches en métal de la matrice amorphe Co-B, et consécutive aux phénomènes de diffusion provoqués par l'apport d'énergie thermique.

Or l'hydrogène absorbé par les dépôts électrolytiques Co-P [27, 28] semble avoir peu d'influence sur le moment magnétique moyen que ce soit avant ou après traitement thermique [27]. Pour cette raison, on peut penser, *a priori*, que l'existence de zones riches en métal serait à l'origine de la précipitation du cobalt et par conséquent de l'augmentation du moment magnétique moyen par atome de cobalt de ces alliages recuits à 200°C . Ceci pourrait contribuer également à l'augmentation du moment μ_s des composés Co-B en poudre et en couches minces. Effectivement, lorsque ces composés sont recuits à 200°C , les diagrammes de diffraction X ne révèlent pas la présence de cobalt, bien que cela n'exclue pas son existence en trop faible quantité sous forme de micro-cristaux noyés dans la phase amorphe.

Dans l'état actuel de nos investigations, il nous paraît difficile d'avancer une explication définitive éclairant l'origine de la différence observée entre le moment μ_s des alliages $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$ obtenus en phase liquide et celui des mêmes substances produit par trempe rapide.

Bibliographie

- [1] ABOAF, J. A., KLOKHOLM, E., *J. Mag. Mag. Mat.* **15-18** (1980) 1385.
- [2] MALOZEMOFF, A. P., GRIMSDITCH, M., ABOAF, J. A., BRUSCH, A., *J. Appl. Phys.* **50** (9) (1979) 5885.
- [3] BUSCHOW, K. H. J., VANENGEN, P. G., *Mat. Res. Bull.* **16** n° 9 (1981) 1177.
- [4] TAKAHACHI, M., CHONG OH KIM, *Japan J. Appl. Phys.* **17** n° 10 (1978) 1911.
- [5] WATANABE, MORITA, H., YAMAUCHI, H., *I.E.E.E. Trans. Mag.* **14**, n° 5 (1978) 944.
- [6] HASEGAWA, R., RAY, R., *J. Appl. Phys.* **50** (3) (1979) 1586.
- [7] NARITA, K., YAMOSAKI, J., *J. Appl. Phys.* **50** (11) (1979) 7591.
- [8] TAKAHACHI, M., SATO, F., *J. Mag. Mag. Mat.* **15-18** (1980) 1407.
- [9] AMAMOU, A., KRILL, G., *Solid State Commun.* **31** (1979) 971 ; **33** (1980) 1087.
- [10] MATSUURA, M., NOMOTO, T., ITOH, F., SUZUKI, K., *Solid State Commun.* **33** (1980) 895.
- [11] DURAND, J., *Atomic Energy Review*, Supp. n° 1 (1981) 143-172.
- [12] FLECHON, J., LAHRICHI, M., MACHIZAUD, F., KUHNAST, F. A., *Proceeding of the second European Conference Veldhoven, The Netherlands, 7-8 June (1982)*.
- [13] FLECHON, J., MACHIZAUD, F., MARCHAL, G., *L'hydrogène dans les métaux*, Tome 1, p. 1-3 (Science et industrie).
- [14] KUHNAST, F. A., MACHIZAUD, F., FLÉCHON, J., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) 250.
- [15] MACHIZAUD, F., Thèse de Doctorat, Nancy I (1973).
- [16] KUHNAST, F. A., MACHIZAUD, F., FLÉCHON, J., *Ann. Chimie* **3** (1978) 177-186.
- [17] FRUCHART, R., *Comp. Rend.* **256** (1963) 3304.
- [18] DAVIES, L. B., GRUNDY, P. J., NANDA, S. S., *J. Physique Colloq.* **34** (1975) C2-59.
- [19] VIARD, M., Thèse de Doctorat, Nancy I (1974).
- [20] YAMAUCHI, K., MIZOGUCHI, T., *J. Phys. Soc. Japan* **39** n° 2 (1975) 541.
- [21] LUNQUIST, N., MYERS, H. P., WESTIN, R., *Philos. Mag.* **7** (1962) 1187.
- [22] SWITENDICK, A. C., *Solid State Commun.* **19** (1976) 411.
- [23] BELIN, E., BONNELLE, C., ZUCKERMAN, S., MACHIZAUD, F., *J. Phys. F. : Met. Phys.* **14** (1984) 625.
- [24] KLEIN, M. J., SMITH, R. S., *Phys. Rev.* **81** (1951) 378 ; VALEMTA, L., *Phys. Status Solidi* **2** (1962) 112.
- [25] GRADMANN, U., MULLER, J., *Phys. Status Solidi* **27** (1968) 313.
- [26] NÉEL, L., *Ann. Geophys.* **5** (1949) 99.
- [27] PAN, D., TURNBULL, D., *J. Appl. Phys.* **45** n° 3 (1974) 1406.
- [28] RIVEIRO, J. M., FRUTOS, J. M., *J. Mag. Mag. Mat.* **37** (1983) 155-160.
-