



HAL
open science

Les amorphes métalliques et leurs propriétés magnétiques

Chr. Janot

► **To cite this version:**

Chr. Janot. Les amorphes métalliques et leurs propriétés magnétiques. Revue de Physique Appliquée, 1986, 21 (11), pp.635-647. 10.1051/rphysap:019860021011063500 . jpa-00245483

HAL Id: jpa-00245483

<https://hal.science/jpa-00245483>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 61.10F — 61.12D — 61.40D

Les amorphes métalliques et leurs propriétés magnétiques

Chr. Janot

Institut Laue-Langevin, 156 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 20 février 1986, accepté le 6 mai 1986)

Résumé. — Après un rapide rappel des méthodes de préparation des alliages amorphes et de leurs propriétés structurales, plusieurs aspects des comportements magnétiques de ces matériaux sont brièvement analysés : existences de différents types d'ordre magnétique, effets d'anisotropie, couplages magnétomécaniques et/ou magnéto-optiques, microstructures magnétiques et effets coercitifs. Quelques exemples d'application technologiques de ces propriétés magnétiques sont présentés.

Abstract. — Following a brief description of preparation techniques and structural features, some of the magnetic properties of metallic glasses are reviewed including the existence of conflicting collective magnetic orders, anisotropy, magneto-elastic and/or magneto-optic coupling, magnetic microstructures and hysteretic effects. Typical examples of technological applications are presented.

1. Introduction.

Durant les quelques années qui viennent de s'écouler, on a pu observer un très fort regain d'intérêt scientifique et technologique pour les matériaux non cristallins. Deux nouvelles classes de matériaux, les métaux amorphes et les semi-conducteurs amorphes sont venus s'ajouter aux isolants amorphes connus depuis bien plus longtemps.

Ces matériaux non cristallins ont certes conduit à l'observation de comportements nouveaux liés à l'absence de réseaux triplement périodiques pour décrire leurs structures ; mais il a été certainement tout aussi intéressant d'essayer de comprendre pourquoi, de façon très surprenante, un grand nombre de leurs propriétés diffèrent si peu de celles de leurs partenaires cristallins.

Les propriétés magnétiques des matériaux amorphes ont été parmi celles les plus abondamment étudiées pendant les dix dernières années [1, 6]. Une maîtrise sans cesse améliorée des méthodes de préparation les plus variées a progressivement permis l'obtention de matériaux différents, aux propriétés ajustables en fonction du but scientifique ou technique recherché.

Les différentes grandes familles d'alliages métalliques amorphes (métal-métalloïde, métal-métal, alliages de terres rares, etc.) permettent de retrouver un grand nombre des comportements magnétiques classiques observés dans l'état cristallin : mise en ordre ferromagnétique, observation occasionnelle de ferromagnétisme, comportement verre de spin, couplages magnéto-mécanique ou magnéto-optique, phénomènes d'hystérésis et anisotropie locale ou macroscopi-

que. Il existe cependant plusieurs manifestations magnétiques typiques de l'état amorphe et certains comportements restent peu ou mal expliqués.

Les répercussions technologiques de l'émergence de ces nouveaux matériaux magnétiques sont à attendre dans le domaine des applications classiques du magnétisme, en concurrence avec les matériaux cristallins traditionnels, mais aussi certainement dans des domaines plus spécifiques exploitant les caractères propres de l'état amorphe.

2. Préparation et caractérisation des alliages amorphes.

Des approches plus complètes des méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique et structurale des alliages amorphes sont données dans différentes monographies récentes [7]. On se limite ici à une description succincte des aspects principaux.

Les différentes méthodes de préparation ont en commun, qu'elles permettent d'obtenir à l'état solide des systèmes présentant un degré de désordre structural comparable à celui que l'on s'attend à observer dans un liquide.

Une classe de méthodes de préparation consiste précisément à « geler » un liquide par une trempe très rapide (typiquement 10^6 K/s) au cours de la mise en contact avec une surface métallique ou un jet liquide froid. (Parmi ces méthodes, la technique de la roue, ou « melt spinning », est certainement une des plus populaires, Fig. 1). On peut obtenir ainsi des fils amorphes ($\phi = 30 \mu\text{m}$), des rubans amorphes, dont l'épaisseur va de 10 à 100 μm et la largeur

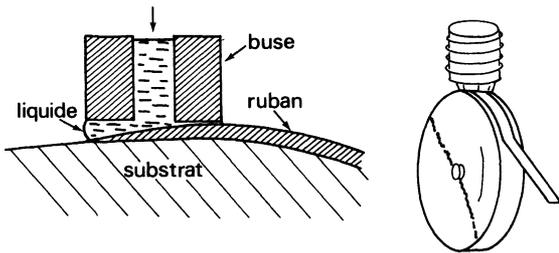


Fig. 1. — Schéma de principe du procédé d'élaboration de rubans larges par écoulement planaire [7].

[Schematic view of the planar flow casting process [7].]

du millimètre à plusieurs centimètres (jusqu'à environ 20 cm), avec des vitesses de production de l'ordre de 40 m/s. Certaines variantes, comme par exemple l'électro-érosion ou la pulvérisation en aérosols dans un gaz froid, conduisent à des poudres amorphes de granulométrie typique 0,5 à 30 μm . Les compositions des alliages amorphes obtenus par trempe rapide du liquide sont généralement restreintes à des domaines peu étendus, le plus souvent autour d'un eutectique profond du diagramme d'équilibre.

Une seconde classe de méthodes de préparation regroupe les techniques dites de dépôts atomiques (pulvérisation par bombardement ionique dans un système diode, figure 2, ou triode, figure 3, ou encore évaporation thermique, figure 4, suivies d'une condensation des vapeurs sur un substrat refroidi). Ces méthodes produisent des films minces d'alliages très variés et dans de larges domaines de composition [8].

Il faut enfin citer des méthodes moins employées comme les dépôts électrolytiques ou chimiques, l'amorphisation par une très grande déformation mécanique [9], les techniques d'implantation [10], d'irradiation ou de mélange ionique [11], ou encore l'amorphisation par réaction à l'état solide dans certains systèmes à diffusion très rapide [12, 13].

Les alliages amorphes sont de toute évidence, des systèmes placés hors de l'équilibre thermodynamique. L'étude de leur stabilité et de leurs évolutions

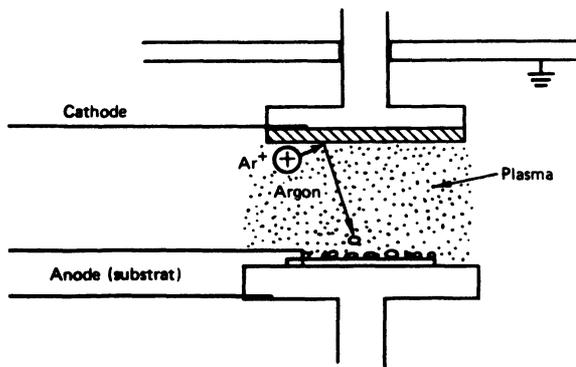


Fig. 2. — Principe d'un système de pulvérisation diode [1].

[Principle of a diode sputtering system [1].]

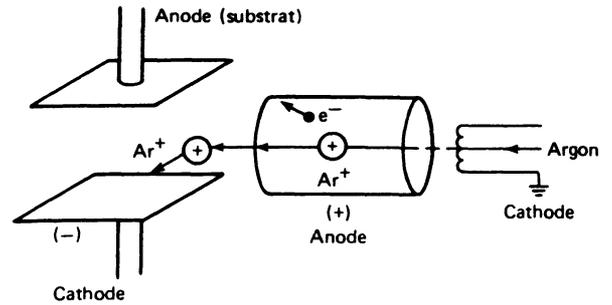


Fig. 3. — Schéma de principe d'un système de pulvérisation triode [1].

[Principle of a triode sputtering system [1].]

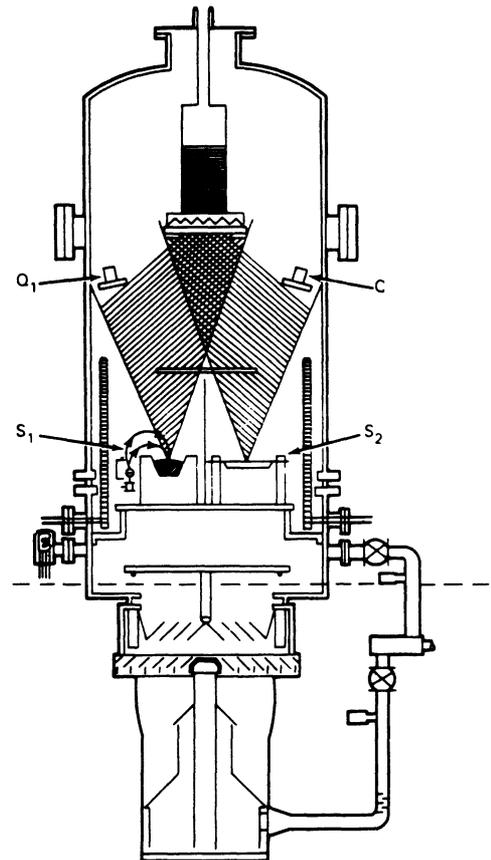


Fig. 4. — Dispositif expérimental pour la préparation de matériaux par coévaporation [8]. S et q sont respectivement les sources d'évaporation et des quartz oscillants.

[Schematic arrangements for co-evaporation of materials. S and q, respectively, refer to sources and quartz oscillators [8].]

vers un état stable impliquent des mesures calorimétriques classiques et/ou le suivi des variations de tel paramètre physique (résistance électrique, dimensions de l'échantillon, aimantation à saturation, etc.) en relation avec des études structurales globales (diffraction) ou locales (RMN, Mössbauer) [7].

Les microstructures de ces matériaux pouvant être complexes, dépendent beaucoup des conditions de

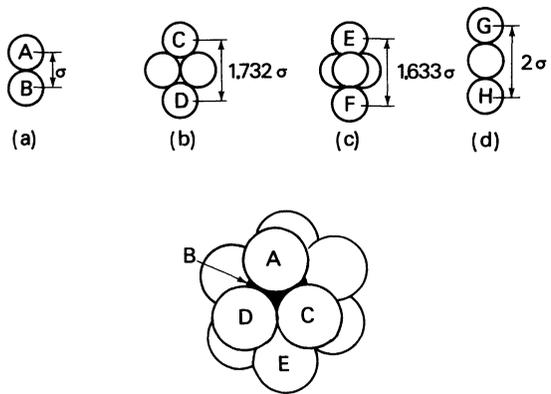


Fig. 5. — Arrangement atomique en icosaèdre et valeurs de quelques distances interatomiques dans un empilement de sphères dures.

[Icosahedral arrangement of atoms and typical interatomic distances in hard sphere packing.]

préparation et sont souvent masquées, dans les méthodes d'observation classique, par des effets de surface importants [14, 15]. Les structures atomiques, déduites de mesures de diffraction, d'EXAFS ou d'approches locales et/ou macroscopiques, sont en général compactes. Les modèles proposés correspondent à des empilements plus ou moins aléatoires d'atomes (modèle polytétraédrique compact, Fig. 5) ou de motifs (Fig. 6) introduisant un ordre chimique stricte [7, 16]. De façon très générale, on peut dire que la structure d'un alliage amorphe se situe à mi-chemin du désordre dynamique d'un liquide et de l'ordre à longue distance d'un cristal, ainsi qu'il apparaît schématiquement sur la figure 7.

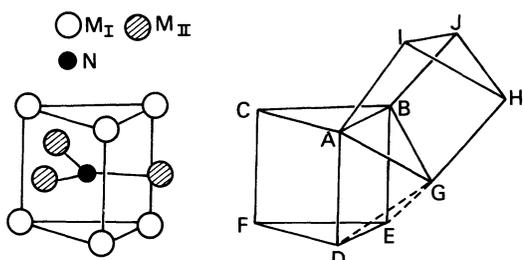


Fig. 6. — Modèle d'empilement des prismes trigonaux réguliers. En général M_I et M_{II} sont des métaux et N un non-métal (modèle de Gaskell).

[Regular trigonal prismatic coordination polyhedron and edge sharing of polyhedra. M_I and M_{II} are metal atoms while N is a non-metal (Gaskell model).]

3. Magnétisme dans les structures non cristallines.

3.1 LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉSORDRE. — Conceptuellement, on peut distinguer trois types de désordre dans un solide. Dans un cristal monoatomique parfait (Fig. 8a) on peut introduire un « désordre de liaison » en faisant varier la longueur

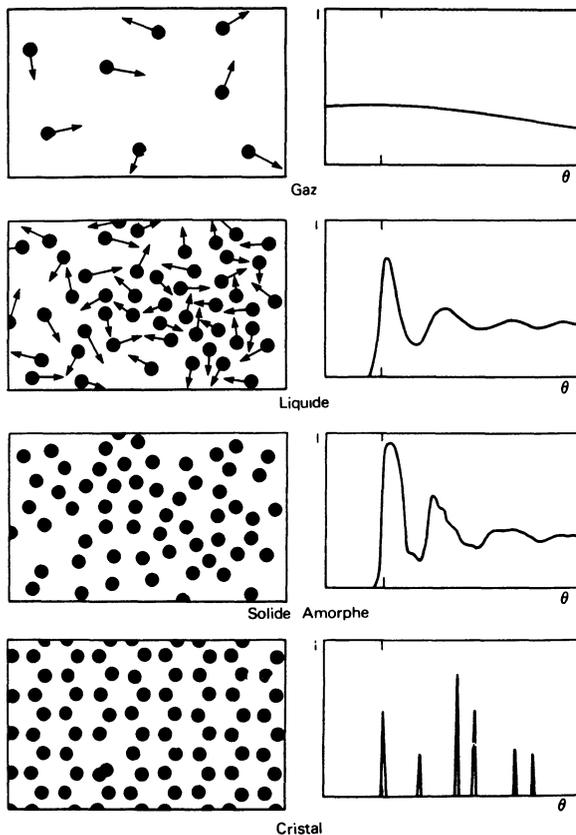


Fig. 7. — Représentation schématique des structures pour différents états de la matière et diagrammes de diffraction X correspondants [1].

[Schematic representation of the atomic positions and the corresponding X-ray diffraction patterns for some structural states of materials [1].]

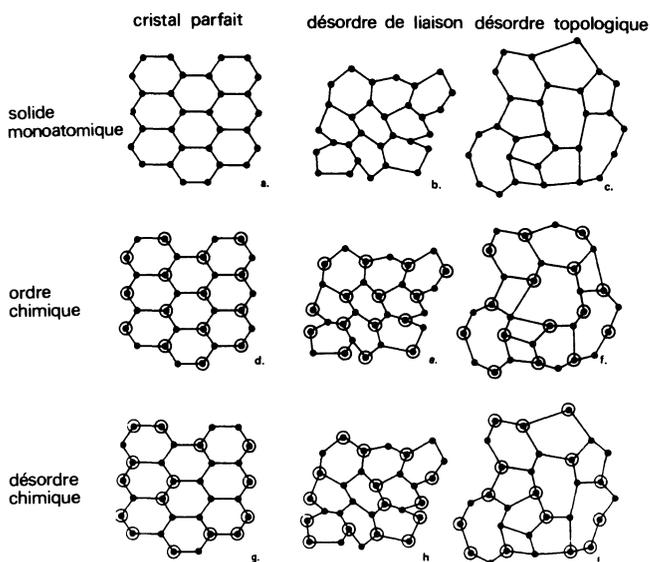


Fig. 8. — Les différents types de désordre représentés sur des réseaux bidimensionnels monoatomiques et binaires [1].

[Types of disorder on two-dimensional monatomic and binary lattices [1].]

des liaisons sans modifier le nombre des voisins (Fig. 8b). L'agitation thermique par exemple est le plus courant et le plus inévitable des « désordres de liaison ». Dans ce type de désordre, la périodicité du cristal reste sous-jacente. Le « désordre topologique » représenté à la figure 8c introduit des perturbations plus dramatiques telle la présence de « circuits » à 4, 5, 7, 8, ... atomes à côté des « pavages » à 6 atomes du cristal initial. Ce type de désordre est probablement nécessaire à la formation d'un verre.

Dans un alliage cristallin, il y a au moins deux types d'atomes A et B, ordonnés chimiquement (Fig. 8d) ou présentant un certain « désordre chimique » (Fig. 8g). Ces deux situations peuvent coexister avec les désordres de liaisons (Fig. 8e et 8h) et topologiques (Fig. 8f et 8i). Les matériaux magnétiques amorphes sont toujours multicomposants et leurs structures appartiennent donc nécessairement aux types 8h et 8i. Cependant, dans le cas d'un alliage binaire, du type métal de transition-métalloïde T_xM_{1-x} où seul un des types d'atomes, T, porte un moment, le « réseau » magnétique peut alors être considéré comme appartenant au type 8c.

3.2 EFFET DU DÉSORDRE SUR LE MAGNÉTISME. —

Pour qu'un ordre magnétique puisse exister dans un solide, il faut que ce solide contienne des atomes portant un *moment magnétique* associé à des électrons non appariés et qu'il existe une *interaction, dite d'échange*, entre ces moments. Enfin, les directions selon lesquelles ces moments couplés peuvent s'aligner, sont définies par le « champ cristallin », qu'il vaut mieux renommer ici « *champ électrostatique* », créé en chaque site par les charges en mouvement du système. Ce champ électrostatique possède, localement, les symétries du système et définit, dans un cristal, les directions d'aimantation facile, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite.

3.2.1 Les désordres de liaison et chimique dans un matériau magnétique introduisent des variations locales de densités atomique, électronique et de spin, entre les sites atomiques. Il va en résulter une distribution des moments et des couplages d'échange entre les paires d'atomes en interaction. Ces effets de distribution, plus nets sur le magnétisme 3d que sur le magnétisme 4f (Fig. 9) est cependant avant tout un « effet d'alliage », rendu plus dramatique dans le cas de certains systèmes amorphes que l'on peut obtenir à des compositions chimiques interdites à leurs homologues cristallins. Un tel magnétisme inhomogène entraîne notamment l'observation de variations importantes, en fonction de la composition des alliages, de grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation (ou le moment moyen par atome), figure 10, et la température de Curie, figure 11. Il est important de répéter ici que ces comportements sont similaires dans l'état amorphe et l'état cristallin, quand les deux variétés du même système peuvent être comparées et que, présentement, l'intérêt supplémentaire des amorphes est simplement une plus grande flexibilité d'ajustement des paramètres magnétiques à des valeurs souhai-

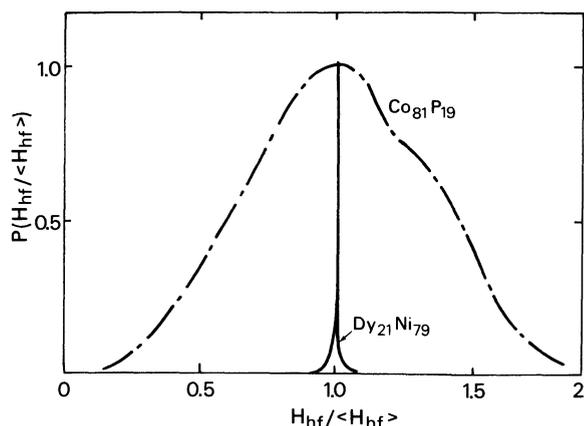


Fig. 9. — Distributions de champs hyperfins (grossièrement proportionnels au moment magnétique par atome) mesurés sur ^{161}Dy dans am - $\text{Dy}_{21}\text{Ni}_{79}$ et sur ^{59}Co dans am - $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ [1].

[Hyperfine field distribution (roughly proportional to the atomic magnetic moment) measured at ^{161}Dy in am - $\text{Dy}_{21}\text{Ni}_{79}$ and at ^{59}Co in $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ [1].]

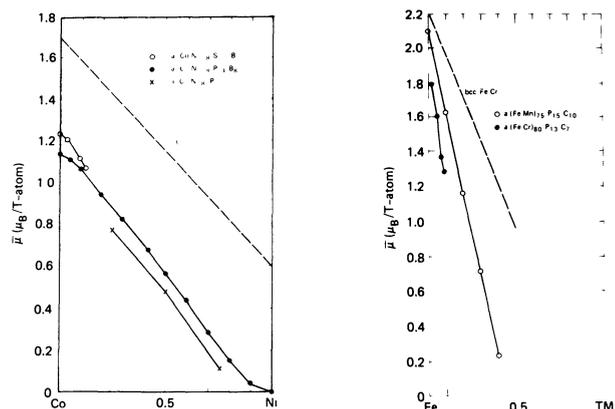


Fig. 10. — Variations du moment magnétique moyen en fonction de la composition dans différents alliages amorphes et cristallins [1].

[Concentration dependence of the average magnetic moment for amorphous and crystalline alloys.]

tées, grâce à un plus large domaine d'existence en composition. Cet aspect sera repris lorsque seront mentionnées les applications technologiques.

Il reste cependant des points non parfaitement expliqués, même dans cet aspect chimique relativement trivial du désordre sur le magnétisme. On peut citer par exemple le mécanisme de l'apparition d'un ordre ferromagnétique dans les alliages T_xM_{1-x} déjà mentionnés plus haut. On peut *a priori* envisager [17] deux types d'apparition d'un ordre magnétique dans de tels alliages amorphes. Le type I correspondrait à des éléments de transition T gardant un moment magnétique même à dilution infinie dans une matrice non magnétique M. Le type II, au contraire, serait celui des atomes T devenant non

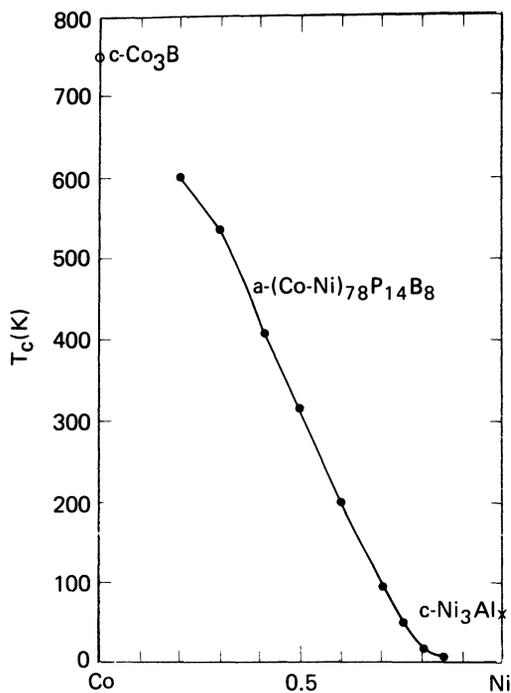


Fig. 11. — Variation de la température de Curie en fonction de la composition dans des matériaux amorphes et cristallins [1].

[Concentration dependence of the Curie temperature for amorphous and crystalline alloys.]

magnétiques lorsque soumis à un voisinage « trop bien » représenté en atomes M. Dans le premier cas la concentration critique pour qu'un ordre magnétique apparaisse est le seuil de percolation des sites T, soit $x_p \approx 0,17$ pour une structure compacte tridimensionnelle. Dans le second cas $x_c > x_p$ dépend non seulement de la géométrie mais aussi du nombre de voisins de même type requis par un atome T pour qu'il porte effectivement un moment magnétique. A titre d'exemple, la figure 12 résume certaines mesures du moment magnétique moyen μ par atome de fer dans des alliages amorphes Fe_xM_{1-x} avec $M = B, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, \dots$ [17]. Les concentrations critiques x_c pour l'apparition du magnétisme vont de 0,30 à 0,55 environ, si bien que le mécanisme semble bien être du type II. Les concentrations critiques établies également de façon

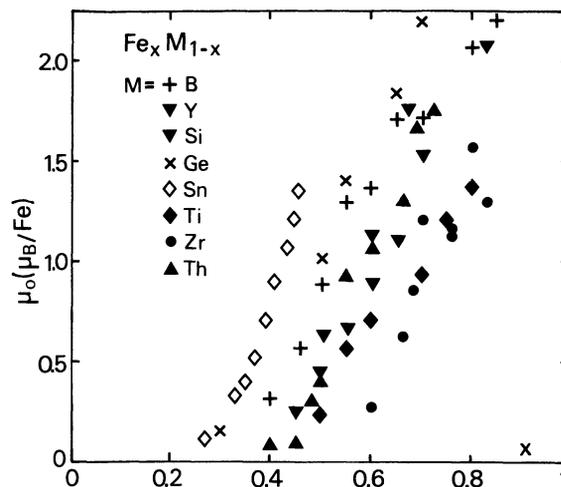


Fig. 12. — Variation du moment magnétique moyen du fer dans des alliages amorphes Fe_xM_{1-x} où M est un élément IIIA, IVA, IIIB et IVB [17].

[Variation of the average iron moment in amorphous alloys Fe_xM_{1-x} with M elements from subgroups IIIA, IVA, IIIB and IVB [17].]

similaire pour des alliages amorphes Co_xM_{1-x} et Ni_xM_{1-x} sont données dans le tableau I. Elles indiquent que Fe, Co et Ni semblent conduire à des alliages amorphes binaires du type II, mais l'apparition d'un moment magnétique sur un atome de Fe, Co et Ni requiert, dans cet ordre, des voisinages de plus en plus riches en atomes de transition. Le caractère inhomogène de l'apparition du magnétisme dans ces alliages est souvent confirmé par des études locales (spectrométrie Mössbauer ou RMN) qui mettent en évidence la coexistence de deux, ou même plusieurs maxima dans la distribution du champ hyperfin pour les alliages au voisinage de la composition critique x_c [18, 19]. On peut également observer dans certains cas l'existence d'une phase à caractère verre de spin, accompagnant l'apparition du magnétisme, juste en dessous de la concentration critique, et qui se prolonge par un verre de spin réentrant au-dessus. On peut alors tracer des diagrammes de phases magnétiques du type présenté à la figure 13.

Lorsque les éléments 3d Ti, V, Cr ou Mn sont substitués au fer dans des alliages amorphes ferroma-

Tableau I. — Valeurs des concentrations critiques x_c dans les alliages amorphes T_xM_{1-x} .

T \ M	B	Y	La	Si	Ge	Sn	Ti	Zr	Hf	Th	P	Sb	Nb	Ta
Fe	0,38	0,36		0,39	0,40	0,35	0,43	0,38		0,43	0,45	0,43	0,56	0,7
Co		0,45	0,42			0,51	0,69	0,64	0,37		0,68		0,59	
Ni		0,80						0,85			0,75			

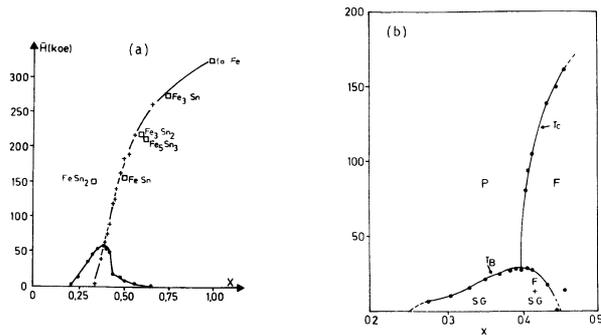


Fig. 13. — a) Variation des champs hyperfins moyens sur le fer dans les deux phases magnétiques coexistant au sein d'alliages amorphes Fe_xSn_{1-x} [19]. b) Diagramme multicritique donnant les températures de transition magnétiques observées dans les alliages amorphes Fe_xSn_{1-x} [18].

[a] Concentration dependence of the mean hyperfine field as probed by iron atoms in the two coexisting magnetic phases in Fe_xSn_{1-x} amorphous alloys [19]. b) Multicritical magnetic phase diagram as measured in Fe_xSn_{1-x} amorphous alloys [18].]

gnétiques $Fe_{80}B_{20}$ ou $Fe_{80}P_{20}$, μ est réduit et le magnétisme disparaît pour des substitutions de l'ordre de 40 %, en passant par une phase intermédiaire de type verre de spin [20]. Par contre les substitutions par Co, Ni ou Cu produisent des effets moins nets. En outre, les alliages du type $(Co_xNi_{1-x})_{75}M_{25}$ avec $M = B, C, Si...$ cessent d'être magnétiques en dessous de $x_c \approx x_p$, comme si le moment du fer devenait nul à l'état dilué.

Il reste donc à comprendre dans quels cas et comment les éléments 3d gardent un moment magnétique à la limite de la dilution infinie dans des matrices amorphes non magnétiques ou comment apparaît ce moment dans le cas contraire.

On peut aussi se demander si l'apparition du magnétisme dans ces alliages binaires amorphes se fait obligatoirement par l'étape intermédiaire d'un état verre de spin.

3.2.2 Le désordre topologique dans un matériau magnétique a des effets plus profonds. Un ordre collectif strictement antiferromagnétique devient pratiquement inconcevable dans un système de sites désordonnés où les voisins d'un atome donné sont eux-mêmes voisins entre eux, ce qui introduit une frustration des couplages antiferromagnétiques. On peut, à la limite, envisager un tel ordre sur une structure binaire équiatomique du type figure 8f, parfaitement ordonnée chimiquement et ayant des constantes d'échange variant peu avec les distances entre atomes. De telles structures existent dans les verres magnétiques isolants mais sont encore à découvrir pour les verres métalliques. Le désordre topologique entraînera des frustrations du même type lorsque le système aura à accommoder des interactions d'échanges « compétitives » (ferro et antiferro présentes ensemble par exemple).

On peut aussi montrer que, d'une certaine

manière, les directions d'anisotropie résultant du champ électrostatique, peuvent être frustrées par le désordre topologique. Le champ électrostatique créé par l'environnement d'un site atomique dans un métal, a la symétrie de ce site. Son action sur les électrons 3d d'un ion, ayant un moment orbital angulaire non nul, est plus forte que le couplage spin-orbite ou l'échange. C'est l'origine microscopique de l'anisotropie magnétocristalline. Dans un système désordonné topologiquement, la seule symétrie des sites est un centre d'inversion et inverser le mouvement orbital ne change pas l'énergie. Le champ électrostatique pourra être moyenné à une valeur très faible, conduisant ainsi à une anisotropie locale insignifiante. Pour les électrons 4f, le couplage spin-orbite est bien plus fort que le champ électrostatique et n'est pas affecté par le désordre topologique. Il en résulte que l'anisotropie magnétocristalline des ions 4f non-S vient directement du couplage spin-orbite, conserve sa valeur dans un système topologiquement désordonné avec une direction parfaitement définie en chaque site, mais varie *a priori* aléatoirement d'un site à l'autre. Cela donne naissance à des structures magnétiques non colinéaires aléatoires, dont l'interprétation se limite à un modèle dit d'anisotropie axiale aléatoire [21].

Il y a probablement de belles études théoriques à mener pour parvenir à des simplifications plus réalistes de l'Hamiltonien de champ électrostatique, en tenant compte en particulier des structures atomiques.

A titre d'exemple, pour illustrer les différents effets de « frustration » qui viennent d'être mentionnés, la figure 14 reproduit les courbes d'aimantation à basse température de quelques matériaux amorphes présentant des comportements typiques [22] :

— l'alliage amorphe $Y_{28}Co_{72}$, où seul Co porte un moment, est un ferromagnétique parfait, très facile-

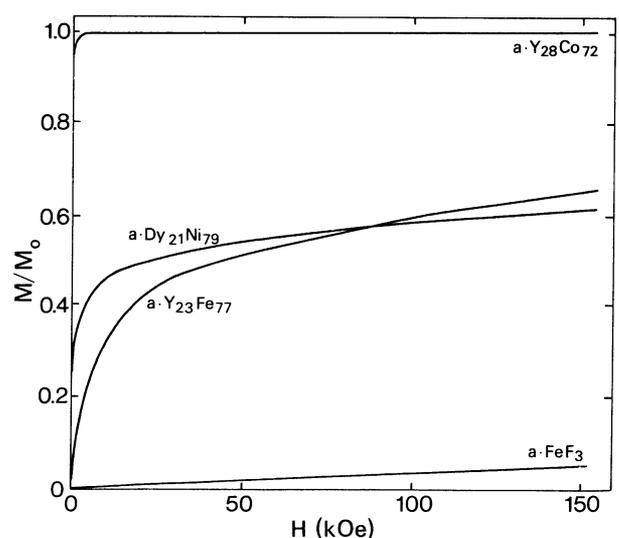


Fig. 14. — Exemples de courbes de première aimantation dans des alliages magnétiques amorphes [22].

[Typical low-temperature magnetization curves for various magnetic amorphous alloys [22].]

ment saturé à faible champ. L'échange est l'interaction prédominante, l'anisotropie est très faible,

— le composé FeF_3 , à l'opposé, s'aimante faiblement avec une susceptibilité constante. Son comportement ressemble à celui d'un antiferromagnétique, mais ce n'est pas un composé métallique. L'échange est ici encore l'interaction dominante,

— les alliages $Dy_{21}Ni_{79}$ et $Y_{23}Fe_{77}$ (où Dy et Fe respectivement sont seuls porteurs de moments magnétiques) sont deux exemples d'amorphes où des structures magnétiques non colinéaires sont induites par le désordre topologique (anisotropie

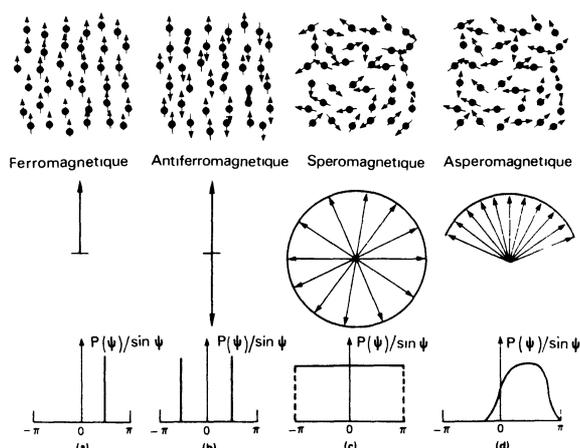


Fig. 15. — Structures magnétiques envisageables pour des alliages amorphes ayant un seul « sous-réseau » magnétique et distributions correspondantes des directions des moments [1].

[Possible one-subnetwork magnetic structures in amorphous solids and the corresponding normalized angular distribution of the moments [1].]

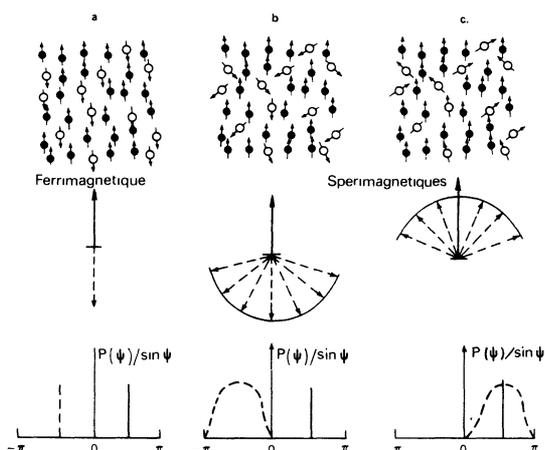


Fig. 16. — Structures magnétiques envisageables pour des alliages amorphes ayant deux « sous-réseaux » magnétiques et distribution correspondante des directions des moments [1].

[Possible two-subnetwork magnetic structures in amorphous solids and the corresponding normalized angular distribution of the moments [1].]

locale pour Dy et échange pour Fe). Le moment moyen par atome dans la direction du champ appliqué atteint assez facilement environ la moitié du moment à saturation (ou moment « vrai » par atome) mais la saturation totale semble bien être au-delà des possibilités expérimentales.

Les figures 15 et 16 [1] représentent schématiquement les différents types « d'ordres » magnétiques que l'on peut attendre dans les alliages amorphes.

4. Paramètres du magnétisme des alliages amorphes.

4.1 LES ALLIAGES AMORPHES MAGNÉTIQUES DOUX.

— La figure 17 représente une vue partielle du cycle d'hystérésis d'un alliage amorphe magnétique doux comparé au matériau classique $FeSi$ 3% cristallisé. Les paramètres caractéristiques d'un tel cycle, et donc du matériau, sont essentiellement :

- l'aimantation à saturation M_s (ou induction à saturation B_s),
- la perméabilité initiale μ_i ou pente à l'origine de la courbe de première aimantation,
- la perméabilité maximale μ_{max} ou pente de la courbe $M(H)$ juste avant la saturation,
- le champ coercitif H_c qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation après passage à saturation,
- l'aire du cycle qui représente les dissipations d'énergie.

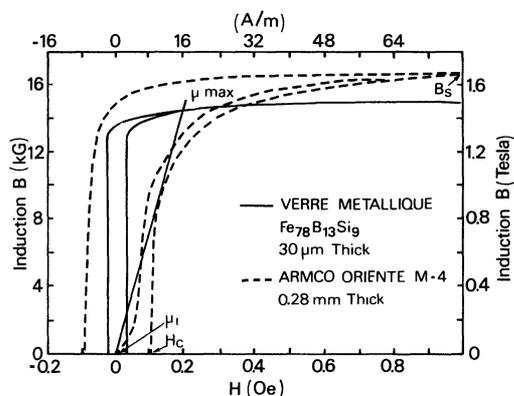


Fig. 17. — Variations de l'induction en fonction du champ appliqué pour un alliage amorphe à base de fer et un acier au silicium cristallin.

[B-H characteristics of an Fe-base metallic glass and a crystalline silicon steel M-4 widely used in distribution transformers cores.]

Il faut y ajouter la température de Curie T_c , la température de cristallisation T_{cr} , la résistivité électrique ρ et la constante de magnétostriction λ_0 .

Les alliages amorphes ferromagnétiques doux appartiennent pratiquement tous à la famille des alliages métal de transition-métalloïdes, essentiellement répartis en trois groupes :

- les alliages à base de fer, ayant une grande aimantation à saturation, et de faible coût,

— les alliages à base de nickel ayant une saturation moyenne mais un très faible champ coercitif,
 — les alliages à base de cobalt, de faible M_s , ferromagnétiques très doux, à magnétostriction très faible.

Le tableau II illustre ces remarques par quelques valeurs numériques.

Les caractéristiques des alliages amorphes sont tout à fait comparables à celles des ferromagnétiques doux cristallisés couramment employés, ou de haute performance.

Trois aspects, qui probablement les avantagent au niveau de certaines applications technologiques, méritent d'être soulignés :

— les prix de production décroissent à mesure que les méthodes d'élaboration sont mieux maîtrisées. Il apparaît même sur le schéma de la figure 18 [23] que le temps est proche où les alliages amorphes seront moins coûteux que le meilleur marché des ferromagnétiques doux actuellement utilisés dans les transformateurs de puissance !

— la forme étroite et très « carrée » des cycles d'hystérésis, associée à une résistivité électrique élevée (Fig. 17 et Tableau II) permet de réduire considérablement les pertes d'énergie dans les noyaux de transformateurs ou les moteurs par exemple (voir Fig. 19 [23]) mais aussi de contrôler très précisément la forme des signaux dans des applications telles que les transformateurs en fréquences élevées, les commutateurs magnétiques, les compresseurs d'impulsion, etc.,

— une perméabilité élevée, associée à un *large domaine ajustable* de magnétostriction et à d'excellentes propriétés mécaniques, fait que les alliages amorphes sont, au présent, largement utilisés dans toute une série de palpeurs, jauges, transmetteurs et convertisseurs d'énergie [23].

Les applications des rubans amorphes ferromagnétiques doux ont été largement décrites par ailleurs

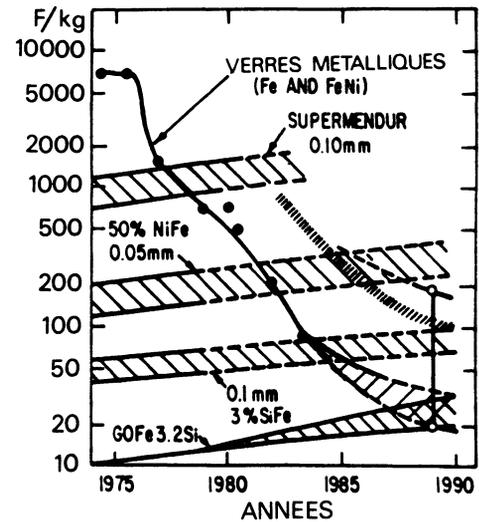


Fig. 18. — Evolution des coûts de fabrication des alliages amorphes et comparaison avec des alliages cristallins de caractéristiques voisines (. Allied Corp. ; O maximum et minimum des estimations faites en 1981 aux U.S.A. ; // // // // Vacuumschmelze) [23].

[Past prices and predictions of prices for metallic glasses and some competitive crystalline alloys. (. Allied Corp. ; O maximum and minimum estimates from USA experts in 1981 ; // // // // Vacuumschmelze) [23].]

[23] et ne seront pas reprises en détail ici. On peut cependant insister sur un nouveau type de développements, qui peut exiger des quantités importantes d'alliages amorphes magnétiques. Il s'agit de la fabrication d'inductances à noyaux saturables intervenant dans les alimentations délivrant des impulsions rapides et de grande puissance (> 1 GW) pour les lasers et les accélérateurs de particules [24]. Le principe en est décrit sur la figure 20. Lorsqu'une inductance à noyau est excitée en faisant varier l'induction, la chute de tension dans la bobine

Tableau II.

ALLIAGES AMORPHES	$4 \pi M_s$ (kG)	H_c (Oe)	μ_i (10^3)	μ_{max} (10^3)	λ_0 (10^{-6})	T_c °C	T_{cr} °C	ρ $\mu\Omega$ cm
$Fe_{80}B_{20}$	16,1	0,1	5	80	30	375	390	142
$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$	16,1	0,075	10	100	30	370	480	125
$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	8,8	0,007	100	750	8	350	410	160
$Co_{58}Ni_{10}Fe_5(B, Si)_{17}$	5,5	0,003	80	600	~ 0	270	500	130
ALLIAGES CRISTALLINS								
GoFeSi 3 %	20,1	0,085	4	75	20	740		50
$Fe_{50}Ni_{50}$ (Hipernick)	16	0,05	4,5	70	25	480		45
$Ni_{79}Fe_{15}Mo_5Mn_{0,5}$ (Supermalloy)	7,9	0,004	75	800	~ 0	400		60
$Fe_{49}Co_{49}V_2$ (Supermendur)	24	0,2	1	60	70	980		30

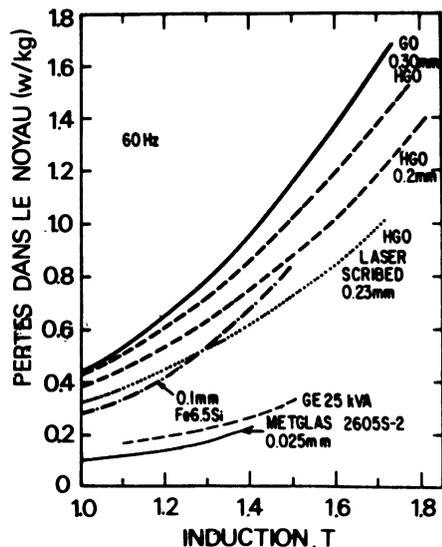


Fig. 19. — Valeurs typiques des pertes d'énergie en fonction de l'induction dans les noyaux de transformateurs pour différents matériaux. (La courbe GE 25 kVA est celle donnée par General Electric Co pour un transformateur de 25 kVA commercialisé) [23].

[Core losses as a function of induction for some typical oriented high quality Fe-Si alloys compared to amorphous alloys for transformers (the dashed curve GE 25 kVA is a result from a 25 kVA transformer made by General Electric Co) [23].]

décroît brusquement lorsqu'on atteint la saturation. Sur la figure 20a, la fermeture de l'interrupteur S intervient lorsque le noyau de l'inductance L est faiblement aimanté ; L est donc, à ce moment-là, un élément de forte impédance. Le condensateur C se charge alors avec une constante de temps $\tau_1 = RC$ et le champ d'excitation sur L augmente jusqu'à ce que le noyau se sature au temps τ_2 . L'impédance L chute alors pratiquement à zéro et le condensateur se décharge dans la résistance de charge R_L avec une constante de temps $\tau_3 = R_L C$. Cet effet peut être utilisé dans un système de commutation, de protection de circuits pour « tuer » les pics intempestifs de tension ou, au contraire, pour compresser une impulsion dans le temps en conservant la même puissance totale (voir Fig. 20b). L'efficacité de ces dispositifs est entièrement conditionnée par deux qualités du matériau ferromagnétique doux inclus dans l'inductance à noyau saturable : (i) de faibles pertes par courants dans la masse et (ii) un cycle d'hystérésis très « carré ». *Les amorphes magnétiques en rubans sont les meilleurs candidats pour satisfaire ces exigences* [25]. Il faut finalement insister sur un comportement mal analysé des alliages amorphes à base de cobalt et à base de fer, par comparaison avec leurs homologues cristallins. Il s'agit des valeurs inversées de la constante de magnétostriction λ_0 , ainsi qu'il apparaît au tableau III.

D'une manière générale la magnétostriction est différente dans les alliages amorphes et cristallisés,

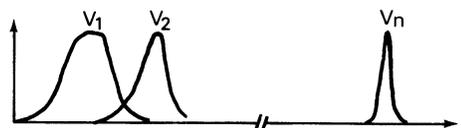
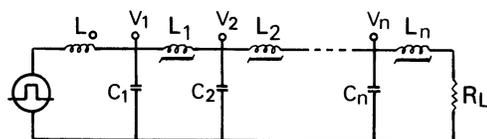
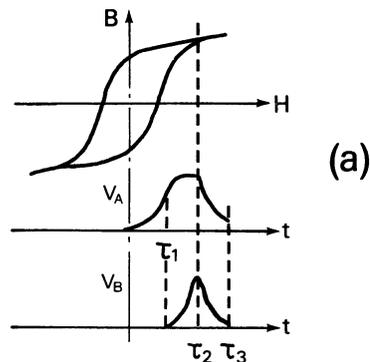
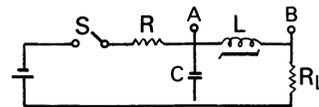


Fig. 20. — a) Schéma de principe d'un commutateur magnétique à self saturable. b) Exemple de « compresseur » d'impulsion.

[a) Schematic illustration of a magnetic switch. b) An example of pulse compressor.]

Tableau III.

	λ_0 cristal (10^{-6})	λ_0 amorphe (10^{-6})
Fe	- 9	+ 32 (Fe ₈₀ B ₂₀)
Co	- 62	- 4 (Co ₈₀ B ₂₀)
Ni	- 33	
GdFe ₂	+ 39	+ 20
TbFe ₂	+ 1 750	+ 310
DyFe ₂	+ 430	+ 38
ErFe ₂	- 300	

souvent par un ordre de grandeur et c'est λ_0 du cristal qui est le plus grand. La comparaison entre λ_0 du fer bcc (ou du cobalt métal) et λ_0 des amorphes Fe₈₀B₂₀ (ou Co₈₀B₂₀) n'a bien sûr qu'une valeur indicative, mais suggère cependant un comportement singulier pour ces deux types de matériaux. Il est aussi intéressant de noter que les alliages cristallins Co_{1-x}Fe_x et amorphes (Co_{1-x}Fe_x)₈₀B₂₀ ont une magnétostriction nulle pour la même valeur de $x = 0,10$ [2].

Cet aspect des propriétés magnétiques des alliages amorphes mérite d'être étudié en détail pour des raisons de connaissance de base des mécanismes de la magnétostriction et pour les applications (alliages forte magnétostriction ou au contraire alliages à magnétostriction nulle).

4.2 LES ALLIAGES AMORPHES MAGNÉTIQUES EN FILMS MINCES. — Les alliages amorphes du type métal de transition-métalloïde obtenus en rubans par trempe du liquide peuvent, le plus souvent, être également élaborés sous forme de films minces par évaporation ou pulvérisation. Il en résulte principalement des domaines d'existence plus étendus en composition et l'apparition d'anisotropies magnétiques uniaxiales, essentiellement perpendiculaires au plan des films.

Des alliages amorphes magnétiques très variés peuvent aussi être obtenus en films minces à partir des systèmes terres rares-X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Al}$) ou terres rares-T où T est un métal de transition. Les comportements magnétiques les plus divers peuvent en fait être observés. A titre d'exemple la figure 21 représente schématiquement les structures magnétiques des alliages TR-Co et TR-Fe. Quand TR est une terre rare légère (Nd) ou lourde (Dy), on observe des structures non colinéaires aléatoires, tandis que les Gd-Co et Gd-Fe sont des ferrimagnétiques classiques.

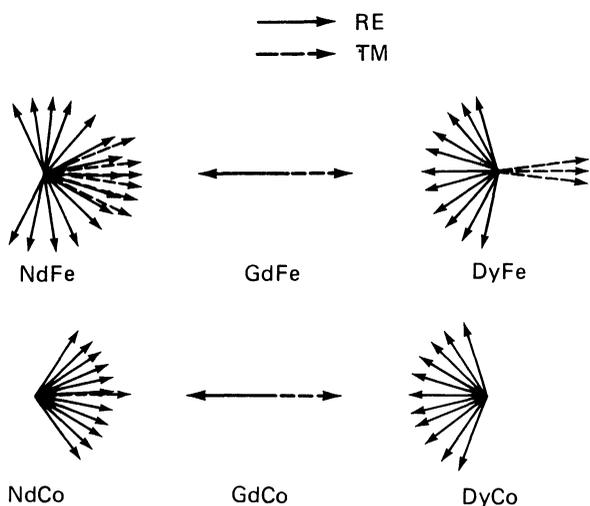


Fig. 21. — Représentation schématique des structures magnétiques d'alliages amorphes terre rare-métal de transition [1].

[Schematic magnetic structures for amorphous alloys of the rare earth-transition metal family [1].]

Ces types d'alliages sont des candidats idéaux pour les applications en « microélectronique magnétique » ainsi que cela peut être illustré à partir des caractéristiques des films amorphes $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x$. Le domaine d'existence de ces matériaux correspond à $0,65 < x < 0,85$. Leur caractère ferrimagnétique se manifeste en particulier par des phénomènes de

compensation entre les deux sous-réseaux magnétiques :

— l'aimantation à saturation est minimale pour $x = 0,77$ (Fig. 22) à la température ambiante,

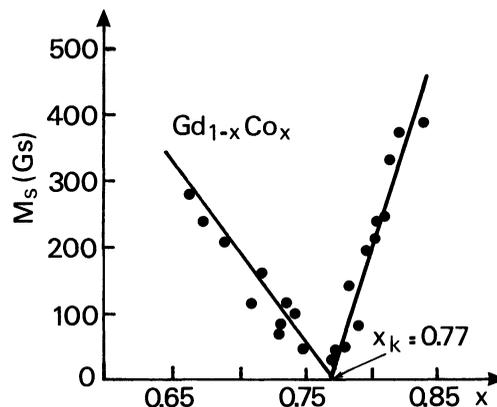


Fig. 22. — Variation de l'aimantation à saturation mesurée à la température ambiante dans les alliages amorphes $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x$ [28].

[Compositional dependence of the saturation magnetization of $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x$ amorphous films measured at room temperature [28].]

— pour un alliage $\text{Gd}_{0,21}\text{Co}_{0,79}$ il existe une température de compensation, au voisinage de l'ambiante, à laquelle l'aimantation s'annule et le champ coercitif diverge (Fig. 23). Cette température de compensation est bien évidemment une fonction de la composition (Fig. 24),

— la magnétostriction λ_0 passe par un maximum et l'énergie d'anisotropie perpendiculaire aux films K_{\perp} passe par un minimum à la composition de compensation (Fig. 25).

Ces propriétés font certainement que, parmi les utilisations possibles des films minces amorphes, leur développement dans le domaine des mémoires thermomagnétiques est plein de promesses.

Le principe est assez simple. Un film de Gd-Co, dont la composition correspond à une compensation des deux sous-réseaux magnétiques à la température ambiante, est aimanté à saturation perpendiculairement au plan du film. Cet état est stable grâce à la valeur élevée de H_c et à l'anisotropie perpendiculaire du film. Un chauffage local et bref d'une petite zone par un pulse laser, en présence d'un champ magnétique modeste, permet la création d'une petite « bulle » où les sous-réseaux magnétiques ont leurs aimantations inversées par rapport au reste du film.

La lecture de cette bulle peut se faire en utilisant le même faisceau laser dont le plan de polarisation sera modifié par effet Kerr magnéto-optique après réflexion sur le film.

Le problème est donc d'obtenir des films à grande réflectivité combinée à une grande rotation par effet Kerr. Les effets de bruits, liés à la stabilité des

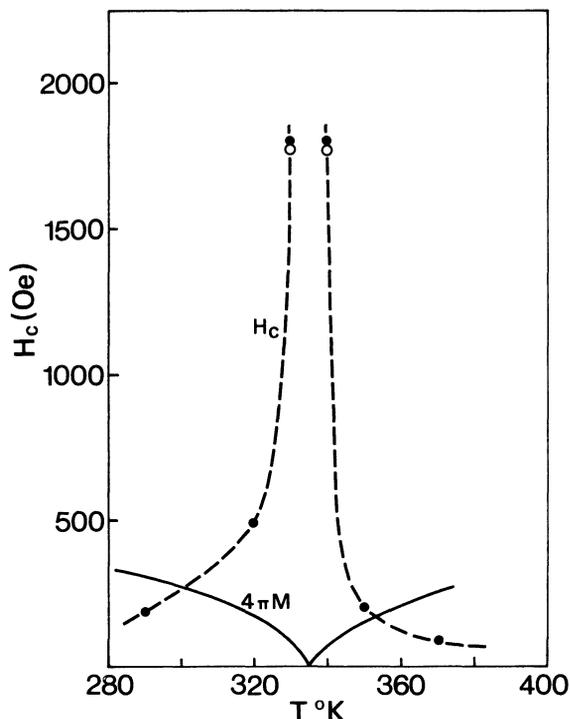


Fig. 23. — Variation du champ coercitif H_c et de l'aimantation à saturation en fonction de la température dans des films amorphes $Gd_{21}Co_{79}$.

[Temperature dependence of coercivity and saturation magnetization in $Gd_{21}Co_{79}$ amorphous films.]

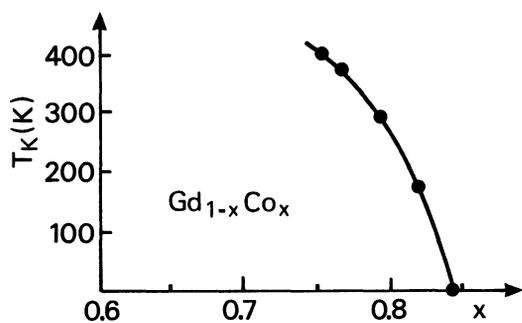


Fig. 24. — Variation de la température de compensation T_K en fonction de la composition dans $Gd_{1-x}Co_x$ amorphes [28].

[Compositional dependence of the compensation temperature of the $Gd_{1-x}Co_x$ amorphous films [28].]

domaines, doivent aussi être maîtrisés ainsi que l'oxydation des films qui atténue leurs performances magnéto-optiques.

Ces problèmes semblent être sur le point d'être résolus et des résultats très techniques de faisabilité ont récemment été présentés pour des films quaternaires (Gd, Tb) (Fe, Co). L'optimisation de toutes les propriétés intervenant dans les phases d'écriture, de lecture et même d'effaçage, résulte d'un délicat dosage des quatre constituants [26]. C'est probable-

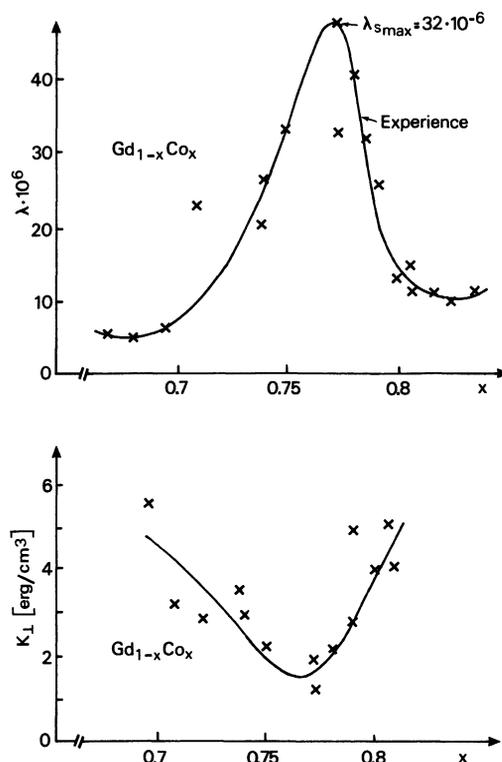


Fig. 25. — Variation de la magnétostriction linéaire et de l'anisotropie perpendiculaire dans $Gd_{1-x}Co_x$ amorphe (repris de [8]).

[Compositional dependence of the linear magnetostriction and perpendicular anisotropy in $Gd_{1-x}Co_x$ amorphous films (redrawn from [8]).]

ment une solution du futur proche pour une nouvelle génération de mémoires effaçables, à enregistrement et lecture optique, capables d'accepter une densité d'information aussi élevée que 10^8 bit/cm² (bulles submicroniques).

Au-delà des nécessaires efforts pour obtenir rapidement les meilleures conditions technologiques d'emploi de ces mémoires d'un nouveau genre, il y a là aussi place pour une réflexion plus fondamentale sur les propriétés magnétomécaniques et magnéto-optiques des alliages amorphes.

5. Conclusion.

Les propriétés magnétiques des alliages amorphes présentent un intérêt certain et, de fait, font l'objet d'assez nombreuses études. On y trouve des comportements parfois tout à fait semblables à ceux observés auparavant dans des matériaux cristallins, comportements dont l'interprétation avait curieusement tenu compte de la triple périodicité dans l'espace ! Le désordre topologique génère cependant différents types de frustration des interactions d'échange et/ou du champ électrostatique qui sont à l'origine de structures non colinéaires aléatoires. Les conséquences macroscopiques et les applications technologiques de ces aspects sont multiples mais tiennent essentiellement au fait que de nombreux paramètres

peuvent être modifiés, presque à volonté, de façon continue. Ainsi des alliages du même système peuvent-ils être à forte ou faible magnétostriction, le champ coercitif varie en fonction de la composition ou/et de la température, les propriétés magnéto-optiques sont ajustables, etc...

Les applications des alliages magnétiques amorphes n'ont pas toutes été développées dans cette présentation. La plupart font l'objet de nombreuses publications dont les plus récentes ou les plus significatives peuvent être regroupées suivant les rubriques :

- alliages à magnétostriction nulle pour les applications en régimes hautes fréquences [25, 27],
- alliages en films minces pour les dispositifs d'enregistrement et les supports de mémoires [26, 28-32],
- alliages en films minces à magnétostriction élevée pour les applications en ondes acoustiques de surfaces, palpeurs, jauges de contrainte, etc. [30, 31, 33, 34],
- les applications générales des amorphes

magnétiques doux obtenus sous diverses formes par trempe du liquide [2, 23, 25, 35-44],

— les traitements (thermiques, par application de champs magnétiques...) qui font évoluer les propriétés magnétiques vers des valeurs souhaitées [2, 24, 35, 41, 43-48].

Enfin, pour terminer, il faut remarquer que les seuls alliages amorphes magnétiques évoqués dans cette présentation correspondent presque exclusivement à des matériaux de champ coercitif très faible, faible ou moyen. Les aimants permanents correspondent eux à des matériaux de champ coercitif élevé, de l'ordre de 10 kOe. Il est possible d'obtenir des alliages de terres rares amorphes ayant de tels champs coercitifs, soit en films minces, soit même en alliages trempés du liquide, comme c'est le cas par exemple de $Tb_{33}Fe_{67}$ [49]. Ce que ces alliages apportent sur le plan des connaissances de base n'est pas clair, et leur application la plus directe est leur utilisation occasionnelle comme précurseur d'un « aimant permanent » cristallin. L'avenir les verra peut-être utilisés dans des microcircuits magnétiques.

Bibliographie

- [1] MOORJANI, K. et COEY, M., *Magnetic glasses* (Elsevier Londres) 1985.
- [2] LUBORSKY, F. E. (ed.), *Amorphous Metallic Alloys* (Butterworths, Londres) 1983.
- [3] HASEGAWA, R. (ed.), *Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties* (CRC Press New York) 1983.
- [4] EGAMI, T., *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 1601.
- [5] PRICE, D. L. (ed.), Research opportunities in amorphous solid with pulsed neutron sources. N° special de *J. Non-Cryst. Sol.* **76** (1985).
- [6] Europhysics Conference on Magnetic Materials for Applications. *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6 — N° 9.
- [7] CHAMBEROD, A. (ed.), *Les Amorphes métalliques* (Les Editions de Physique) 1984.
- [8] TEIRLINCK, D., Thèse, Université de Nancy, 1981.
- [9] KOCH, C. C. et KIM, M. S., dans *Structure of Non-Crystalline Materials*. Janot et Wright Ed. (Les Editions de Physique) 1985.
- [10] JOHNSON, W., dans *Metastable Material Formation by Ion Implantation*. Ed. Picraux S.T. et Choyke W. J. (Elsevier Amsterdam) 1982, p. 183.
- [11] LIU, B. X., CLEMENS, B. M., GABORIAUD, R., JOHNSON, W. et NICOLET, L., *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 624.
- [12] JOHNSON, W., DOLGIN, B. et VAN ROSSUM, M., dans *Glass... Current issue*. Ed. Wright A. F. et Dupuy J. (Martinus Nijhoff publishers Boston) 1985 p. 172.
- [13] GUILMIN, P., GUYOT, P. et MARCHAL, G., dans *The structure of Non-Crystalline Materials*. Janot et Wright ed. (Les Editions de Physique) 1985.
- [14] JANOT, Chr., *Res. Mechanica* **51** (1984) 189.
- [15] JANOT, Chr. et GEORGE, B., *J. Physique Lett.* **46** (1985) L-85.
- [16] JANOT, Chr. et WRIGHT, A. F. (Ed.), *The structure of Non-Crystalline Materials* (Les Editions de Physique) 1985.
- [17] COEY, J. M. D. et RYAN, D. H., *IEEE Trans. Mag. MAG-20* (1984) 1278.
- [18] PIECUCH, M., JANOT, Chr., MARCHAL, G. et VERGNAT, M., *Phys. Rev.* **B 28** (1983) 1480.
- [19] JANOT, Chr., *J. Non-Cryst. Solids* **56** (1983) 267.
- [20] MANGIN, Ph. et BOUMASOUZA, D., à paraître dans *IEEE Trans Mag* (accepté).
- [21] COCHRANE, R. W., HARRIS, R. et ZUCKERMANN, M. J., *Phys. Rep.* **48** (1979) 1.
- [22] COEY, J. M. D., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1646.
- [23] LUBORSKY, F. E., dans *Glass... Current Issue*. Ed. Wright A. F. et Dupuy J. (Martinus Nijhoff Publishers Boston) 1985, p. 139.
- [24] HASEGAWA, R., *J. Non-Cryst. Solids* **61** (1984) 725.
- [25] SMITH, C. H., dans *Glass... Current Issue*. Ed. Wright A. F. et Dupuy J. (Martinus Nijhoff Publishers Boston) 1985, p. 188.
- [26] HEITMANN, H., HARTMANN, M., ROSENKRANZ, M. et TOLLE, H. J., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-9.
- [27] SAITO, A., IMAMURA, M., MIYANAGI, H. et SASAKI, T., *IEEE, Inst. Electron Commun. Eng. Japan.* **CH1 855-6** (1983) 395.
- [28] LACHOWICZ, H. K., *Electron Technol.* **16** (1983) 1.
- [29] HARTMANN, M., BRAAT, J. et JACOBS, B., *IEEE Trans. Mag. MAG-20* (1984) 1013.
- [30] LACHOWICZ, H. K., *IEEE, Trans. Mag. MAG-20* (1984) 1417.
- [31] LACHOWICZ, H. K., MILEWSKI, A. et WENDA, J., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-181.
- [32] CONNELL, G. A. N., ALLEN, R. et MANSURIPUR, M., *J. Mag. Mater* **35** (1982) 337.
- [33] ONISHI, K., TONOMURA, H. et SAKURAI, Y., *Sensors Actuators* **4** (1983) 11.
- [34] GAMBINO, R. J. et RUF, R. R., *IBM Technical Disclosure Bull.* **26** (1984) 6348.
- [35] MAJOR, R. V., JASKO, T. M. et CRUICKSHAND, K. J., *IEEE Trans. Mag. MAG-20* (1984) 1415.

- [36] SMITH, C. H., *IEEE Trans. Mag.* **MAG-20** (1984) 1376.
- [37] KLOUCEK, F., SCHÜLER, C. et FELLER, U., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-197.
- [38] KUNZ, W. et GRÄTZER, D., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-203.
- [39] FISH, G. E., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-207.
- [40] BACZEWSKI, L. T., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-405.
- [41] FISH, G. E., *J. Appl. Phys.* **57** (1984) 3569.
- [42] FILIPENSKY, J., *J. Magn. Magn. Mater* **41** (1983) 437.
- [43] DATTA, A., NATHASINGH, D. et MARTIS, R. J., *J. Appl. Phys.* **55** (1983) 1784.
- [44] LUBORSKY, F. E. et JOHNSON, L. A., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C8-820.
- [45] TARNÓCZI, T. et HOSSÓ, M., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-189.
- [46] SURAN, G., OUNADJELA, K., SZTERN, J. et BATTAREL, C., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-193.
- [47] WADAS, A., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-409.
- [48] BROUHA, M., TURK, G. W., VAN DER BORST, A. J. C., *J. Physique Colloq.* **46** (1985) C6-413.
- [49] CLARK, A. E., *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 642.