



Etude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure CaCu₅

Claudia Zlotea

► **To cite this version:**

Claudia Zlotea. Etude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure CaCu₅. Matériaux. Université Joseph Fourier Grenoble I, 2002. Français. <tel-01383895>

HAL Id: tel-01383895

<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01383895>

Submitted on 19 Oct 2016

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.

THESE
présentée par
Claudia Livia ZLOTEA

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I
ET
DE L'UNIVERSITE BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)
SPECIALITE – Milieux denses et matériaux

**Etude cristallographique et magnétique de composés
intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de
cobalt et d'éléments p , dérivant de la structure CaCu_5**

Soutenue le 6 Décembre 2002

COMPOSITION DU JURY :

| | |
|--------------------------|--------------------|
| Mr M. GUILLOT | Président |
| Mr K.H.J. BUSCHOW | Rapporteur |
| Mr V. POP | Rapporteur |
| Mr E. BURZO | Directeur de thèse |
| Mr O. ISNARD | Directeur de thèse |

THESE PREPAREE EN CO-TUTELLE AU LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE,
CNRS, GRENOBLE, FRANCE ET
A LA FACULTE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE BABEȘ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA,
ROUMANIE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Cristallographie, dirigé par Mr Gérard Tourillon, à qui j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime tout ma gratitude à Mr K.H.J. Buschow, Professeur à l'Université d'Amsterdam et à Mr V. Pop, Professeur à l'Université Babeş-Bolyai de Cluj-Napoca qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Je remercie Mr Maurice Guillot, Directeur de recherche au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, d'avoir bien voulu présider ce jury.

Je tiens à remercier Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et Emil Burzo, Professeur à l'Université Babeş-Bolyai de Cluj-Napoca, qui ont initié cette thèse réalisée en co-tutelle et ont assuré le suivi scientifique de ce travail tout au long de ces trois années.

Je souhaite également remercier Daniel Fruchart et l'ensemble des membres de l'équipe « Interstitiels et intermétalliques », pour m'avoir accueilli parmi eux.

Ce travail a demandé la réalisation d'un grand nombre d'expériences à l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Je souhaite remercier les personnes ayant participé à la réalisation de ces expériences. Je pense en particulier à Emmanuelle Suard, pour son aide lors de l'utilisation de l'instrument D2B. Mes remerciements vont également à Alain Daramsy pour son soutien technique lors des expériences sur l'instrument D1B.

Pour la réalisation des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X et de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X, j'ai eu l'occasion de travailler sur les lignes de lumière XAS13 et D11 du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay. J'adresse ma profonde gratitude à Agnès Traverse, Christine Giorgetti et François Baudalet pour leur collaboration et leur aide.

Je n'oublierai pas de remercier Sébastien Pairis pour son aide lors des analyses par microscopie électronique à balayage.

Je souhaite remercier tous les membres du Laboratoire de Cristallographie, permanents, thésards et post-docs qui ont rendu agréable l'ambiance quotidienne du laboratoire.

Je ne peux conclure ces remerciements sans témoigner toute mon immense reconnaissance à Valérie pour sa contribution à la tenue de ce manuscrit.

Enfin, ce travail n'aurait certainement pas pu être possible sans le soutien constant de mes parents et de ma famille. Qu'ils trouvent ici le témoignage de toute mon affection !

TABLES DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| <u>Introduction</u> | 1 |
| <hr/> | |
| <u>Chapitre 1 : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation</u> | 5 |
| 1.1 Synthèse de composés intermétalliques | 6 |
| 1.1.1 Fusion | 6 |
| 1.1.2 Traitements thermiques, recuits | 7 |
| 1.1.3 Insertion de l'hydrogène | 8 |
| 1.2 Techniques de caractérisation structurale | 9 |
| 1.2.1 Rappels d'interaction rayonnement-matière | 9 |
| 1.2.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X | 11 |
| 1.2.2.1 Chambre à focalisation de type Guinier-Hägg | 12 |
| 1.2.2.2 Traitement des films | 13 |
| 1.2.2.3 Diffractomètre à poudre θ - 2θ en transmission | 13 |
| 1.2.2.4 L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X | 14 |
| 1.2.3 Caractérisation structurale par microscopie électronique à balayage | 14 |
| 1.3 Techniques de caractérisation de propriétés magnétiques | 16 |
| 1.3.1 La balance thermomagnétique | 17 |
| 1.3.2 Mesure d'aimantation par extraction axiale | 18 |
| 1.3.3 Mesures de la susceptibilité magnétique en courant alternatif | 20 |
| 1.3.4 Mesures de la direction de facile aimantation | 21 |
| 1.3.4.1 Mesures des composantes du vecteur d'aimantation | 22 |
| 1.3.4.2 Détermination de la direction de facile aimantation par diffraction des rayons X sur des échantillons orientés | 25 |
| 1.4 Diffusion des neutrons | 25 |
| 1.4.1 Le diffractomètre à haut flux des neutrons D1B | 28 |
| 1.4.2 Le diffractomètre à haute résolution D1A | 29 |
| 1.4.3 Le diffractomètre à haute résolution D2B | 30 |
| 1.4.4 La méthode de Rietveld d'affinement des données de diffraction neutronique sur poudre | 31 |
| 1.4.5 Le spectromètre HET (High-Energy-Transfer) | 36 |
| | |
| <u>Chapitre 2 : Propriétés cristallographiques et magnétiques de composés de type RCo_4Al et RCo_4Ga</u> | 39 |
| <hr/> | |
| 2.1 Introduction | 40 |
| 2.2 Rappels généraux des composés RCo_5 : Structure type $CaCu_5$ | 43 |
| 2.3 Stabilité des phases $RCo_{5-x}Al_x$ et $RCo_{5-x}Ga_x$ | 46 |
| 2.3.1 Limite de solubilité dans les composés $RCo_{5-x}Al_x$ et $RCo_{5-x}Ga_x$ | 46 |
| 2.3.2 Stabilité de la structure $CaCu_5$ | 57 |
| 2.4 Paramètres structuraux des phases RCo_4Ga et RCo_4Al | 62 |
| 2.5 Caractéristiques magnétiques des phases RCo_4Ga et RCo_4Al | 67 |
| 2.5.1 Température de Curie | 68 |
| 2.5.2 Aimantation à saturation | 70 |
| 2.6 Les composés YCo_4Al et YCo_4Ga | 74 |
| 2.6.1 Etude par diffraction des neutrons | 74 |
| 2.6.2 Occupation préférentielle des éléments substituants | 76 |
| 2.6.3 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques | 79 |
| 2.6.4 Anisotropie magnétocristalline | 81 |
| 2.6.4.1 Direction de facile aimantation | 81 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 2.6.4.2 | Champ et constantes d'anisotropie | 83 |
| 2.7 | Les composés PrCo ₄ Al et PrCo ₄ Ga | 85 |
| 2.7.1 | Diffraction des neutrons | 85 |
| 2.7.1.1 | Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques | 87 |
| 2.7.1.2 | Direction de facile aimantation | 88 |
| 2.7.2 | Transition de réorientation de spin dans PrCo ₄ Al et PrCo ₄ Ga | 89 |
| 2.7.2.1 | Rappels préliminaires | 89 |
| 2.7.2.2 | Différentes mesures magnétiques prouvant la réorientation de spin | 92 |
| 2.7.2.3 | Analyse par thermodiffraction neutronique | 94 |
| 2.7.2.4 | Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de l'aimantation | 97 |
| 2.7.2.5 | Détermination des constantes d'anisotropie | 100 |
| 2.7.2.6 | Processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) | 102 |
| 2.8 | Les composés NdCo ₄ Al et NdCo ₄ Ga | 107 |
| 2.8.1 | Etude structurale et magnétique par diffraction des neutrons | 107 |
| 2.8.2 | Transition de réorientation de spin dans NdCo ₄ Al et NdCo ₄ Ga | 109 |
| 2.9 | Les composés GdCo ₄ Al et GdCo ₄ Ga | 114 |
| 2.9.1 | Propriétés magnétiques macroscopiques | 114 |
| 2.9.1.1 | Direction de facile aimantation | 114 |
| 2.9.1.2 | Le moment magnétique effectif du cobalt | 115 |
| 2.9.1.3 | Température de compensation | 115 |
| 2.9.2 | Interactions d'échange 3d-4f dans GdCo ₅ , GdCo ₄ M et GdCo ₄ B | 116 |
| 2.9.2.1 | Diffusion inélastique des neutrons | 116 |
| 2.9.2.2 | Autres méthodes de détermination du champ moléculaire B _{mol} ^{Gd} | 120 |
| 2.9.2.3 | Discussions | 123 |
| 2.9.2.4 | Effet de l'hybridation 3d-p | 127 |
| 2.9.3 | Conclusions | 128 |
| 2.10 | Les composés TbCo ₄ Al et TbCo ₄ Ga | 130 |
| 2.10.1 | Etude structurale et magnétique par diffraction des neutrons | 130 |
| 2.10.1.1 | Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques | 132 |
| 2.10.1.2 | Température de compensation | 134 |
| 2.10.2 | Anisotropie magnétocristalline | 134 |
| 2.10.2.1 | Direction de facile aimantation | 134 |
| 2.10.2.2 | Effets de la substitution sur l'anisotropie magnétocristalline | 135 |
| 2.11 | Les composés DyCo ₄ Al et DyCo ₄ Ga | 137 |
| 2.11.1 | Température de compensation | 137 |
| 2.11.2 | Transition de réorientation de spin | 138 |
| 2.12 | Les composés HoCo ₄ Al et HoCo ₄ Ga | 140 |
| 2.12.1 | Diffraction des neutrons | 141 |
| 2.12.2 | Direction de facile aimantation | 143 |
| 2.12.3 | Transition de réorientation de spin | 144 |
| 2.12.3.1 | Mesures de susceptibilité magnétique dynamique | 144 |
| 2.12.3.2 | Mesures de susceptibilité magnétique statique | 145 |
| 2.12.3.3 | Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de l'aimantation | 147 |
| 2.12.4 | Température de compensation | 151 |
| 2.13 | Les composés ErCo ₄ Al et ErCo ₄ Ga | 151 |
| 2.13.1 | Diffraction des neutrons | 152 |
| 2.13.2 | Direction de facile aimantation | 153 |
| 2.14 | Conclusions | 154 |

| | |
|--|------------|
| <u>Chapitre 3 : Effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés structurales et magnétiques de $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ ($M = \text{Al}$ et Ga)</u> | 161 |
| 3.1 Rappels préliminaires | 162 |
| 3.2 Limite de solubilité du fer dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ | 163 |
| 3.3 Propriétés structurales | 167 |
| 3.3.1 Paramètres de maille | 167 |
| 3.3.2 Localisation des atomes de fer par diffraction des neutrons | 168 |
| 3.4 Propriétés magnétiques | 171 |
| 3.4.1 Aimantation à saturation | 171 |
| 3.4.2 Température de Curie | 174 |
| 3.4.3 Diffraction des neutrons | 175 |
| 3.4.3.1 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques | 178 |
| 3.4.3.2 Direction de facile aimantation | 179 |
| 3.4.4 Transition de réorientation de spin dans $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ | 179 |
| 3.4.5 Diagrammes de phases magnétiques | 183 |
| 3.5 Conclusions | 184 |
| <u>Chapitre 4 : Etude structurale et magnétique des composés $\text{Pr}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ($n = 1, 2, 3$)</u> | 189 |
| 4.1 Introduction | 190 |
| 4.2 Propriétés structurales | 194 |
| 4.3 Propriétés magnétiques | 199 |
| 4.3.1 Température de Curie | 199 |
| 4.3.2 Aimantation à saturation | 200 |
| 4.3.3 Diffraction des neutrons | 201 |
| 4.4 Comparaison entre PrCo_4B et PrCo_4M | 206 |
| <u>Chapitre 5 : Propriétés structurales et magnétiques des composés $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ ($R = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}$ et Er)</u> | 211 |
| 5.1 Stabilité des composés $\text{RCo}_{5-x}\text{Si}_x$ | 212 |
| 5.2 Caractéristiques structurales des composés $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ | 215 |
| 5.2.1 Paramètres de maille | 215 |
| 5.2.2 Localisation de Si par diffraction des neutrons | 216 |
| 5.2.3 Comparaison entre les limites de solubilité d'éléments M dans les phases $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($M = \text{B}, \text{Si}, \text{Ga}$ et Al) | 218 |
| 5.3 Caractéristiques magnétiques des composés $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ | 219 |
| 5.4 Diffraction des neutrons | 220 |
| 5.5 Conclusions | 224 |
| <u>Chapitre 6 : Etudes par spectroscopie d'absorption des rayons X : composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ et Si) et $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ ($x = 0$ et 6)</u> | 227 |
| 6.1 Valence intermédiaire du cérium dans les composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$ | 228 |
| 6.1.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X | 229 |
| 6.1.1.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L_{II} et L_{III} d'éléments de terre rare | 231 |
| 6.1.1.2 Technique expérimentale | 232 |
| 6.1.1.3 Décomposition numérique des spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} de l'élément de terre rare | 232 |
| 6.1.2 Résultats et discussions | 234 |
| 6.1.2.1 Le cas des composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($x = 0, 0,5, 1, M = \text{Al}, \text{Ga}$ et Si) | 235 |

| | |
|---|------------------|
| 6.1.2.2 Le cas des composés $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$) | 241 |
| 6.2 Etude de l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ | 246 |
| 6.2.1 Rappels préliminaires | 246 |
| 6.2.1.1 Les composés de type R_2Co_7 | 246 |
| 6.2.1.2 Les hydrures $Y_2Co_7H_x$ | 247 |
| 6.2.2 Déformation structurale dans $Y_2Co_7H_6$ | 249 |
| 6.2.3 Transition métamagnétique dans $Y_2Co_7H_6$ | 254 |
| 6.2.3.1 Mesures magnétiques macroscopiques | 254 |
| 6.2.3.2 Diffraction des neutrons sous champ magnétique | 255 |
| 6.2.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X et dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt | 257 |
| 6.2.4.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ | 257 |
| 6.2.4.2 Rappels du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X | 260 |
| 6.2.4.3 Mesures de X.M.C.D. au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ | 262 |
| 6.3 Conclusions | 265 |
| <i>Conclusions générales</i> | 269 |
| <hr/> <i>Annexe 1</i> | <hr/> 274 |
| A.1 Processus d'aimantation de premier ordre | 274 |
| A.1.1 Les processus d'aimantation du premier ordre de type 1 | 275 |
| A.1.2 Les mécanismes impliquant la compétition entre l'échange et l'anisotropie | 276 |
| A.1.3 Transitions de réorientation de spin | 276 |
| A.2 Méthode de Sucksmith-Thompson | 278 |

Introduction

Depuis quelques décennies, un intérêt particulier a été porté à l'étude des composés intermétalliques à base d'élément de terre rare (R) et de métaux de transition 3d (T) car ils présentent d'intéressantes performances en matière de propriétés magnétiques. L'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des composés à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition 3d est la coexistence de deux types complémentaires de magnétisme : le magnétisme localisé des éléments de terre rare et le magnétisme itinérant des métaux de transition 3d. Parmi ces composés, les phases SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sont à la base d'aimants permanents présentant de hautes performances.

Les systèmes binaires de type R-Co ont fait l'objet des nombreuses recherches systématiques afin de déterminer les composés existant, leur domaine de stabilité ainsi que leur structure cristallographique. La stœchiométrie la plus étudiée dans les systèmes binaires R-Co est celle des phases RCO_5 . Deux motivations principales sont à l'origine de l'important essor des études sur les composés RCO_5 . D'une part, ces phases constituent le point de départ pour la formation d'autres composés intermétalliques à base des éléments de terre rare et de métaux de transition 3d. D'autre part, certains composés RCO_5 forment des matériaux largement utilisés dans le domaine des aimants permanents de hautes performances. Naturellement, l'étude des systèmes pseudo-binaires de type $(\text{R}'\text{R}'')\text{Co}_5$ ou $\text{RCO}_{5-x}\text{T}_x$ a été développée ultérieurement afin de clarifier l'influences de ces substitutions sur les propriétés structurales et magnétiques ainsi qu'essayer d'optimiser le coût de la fabrication des matériaux présentant de hautes performances d'aimants permanents.

Notre travail est consacré à l'étude des relations entre les caractéristiques structurales et magnétiques des composés $\text{RCO}_{5-x}\text{M}_x$, $\text{RCO}_{5-x}\text{B}_x$ et $\text{RCO}_{5-x}\text{Si}_x$. Les liens établis entre la structure cristalline et les propriétés magnétiques permettront d'analyser les mécanismes fondamentaux qui contrôlent le comportement macroscopique de ces matériaux.

Afin de synthétiser et caractériser ces matériaux, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales dont une description se trouve dans le *chapitre 1*. Deux catégories importantes de méthodes de caractérisation ont été mises en œuvre : les méthodes classiques disponibles au laboratoire (diffraction des rayons X, mesures magnétiques variées) et les techniques autour des grands instruments (neutrons et rayonnement synchrotron).

Dans le **chapitre 2**, nous nous sommes intéressés principalement à l'étude des caractéristiques structurales et magnétiques des phases $\text{RCo}_{5-x}\text{Al}_x$ et $\text{RCo}_{5-x}\text{Ga}_x$. Après un rappel des principales propriétés des phases RCo_5 , nous proposerons une étude de l'effet des substitutions de l'aluminium ou du gallium au cobalt sur le domaine de stabilité de la structure cristallographique de type CaCu_5 . L'étude structurale des phases RCo_4Ga et RCo_4Al sera complétée par la localisation des éléments substituants dans la structure CaCu_5 . Ensuite, notre travail se concentrera sur l'analyse de l'influence de la présence d'un atome non-magnétique (Al ou Ga) à la place d'un atome de cobalt sur les propriétés magnétiques de ces phases. Ces recherches seront menées par diffraction des neutrons et mesures magnétiques macroscopiques.

Ces résultats seront complétés dans le **chapitre 3** par une étude de l'influence de la substitution du fer au cobalt dans les composés RCo_4Ga et RCo_4Al . Une analyse de la limite de solubilité du fer dans ces phases sera discutée et comparée à d'autres résultats. Nous présenterons le schéma de substitution préférentielle du fer au cobalt. La suite de ce chapitre abordera les effets de la substitution du fer sur les propriétés magnétiques.

Le **chapitre 4** sera consacré à la famille des composés $\text{Pr}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ($n = 1, 2$ et 3), qui représente un cas intéressant dans l'étude des relations entre la présence d'atome de bore et la modification des propriétés physiques. Ensuite, nous comparerons les effets des différentes substitutions au cobalt (Al, Ga, B) abordées précédemment.

Nous analyserons, dans le **chapitre 5**, les caractéristiques structurales et magnétiques des composés $\text{RCo}_{5-x}\text{Si}_x$. Nous présenterons aussi la localisation précise du silicium dans la structure CaCu_5 .

La dernière partie de ce travail, le **chapitre 6**, présentera les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X afin de déterminer l'état de valence du cérium dans les composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$, $\text{Ce}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ et $\text{CeCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$. Nous analyserons l'influence de l'insertion de l'hydrogène sur la structure électronique du cobalt dans Y_2Co_7 en combinant mesures de dichroïsme circulaire magnétique, de spectroscopie d'absorption des rayons X et de diffraction neutronique à haute résolution.

Finalement, nous présenterons la synthèse de l'ensemble de ces résultats ainsi que les perspectives de ce travail dans des **conclusions générales**.

CHAPITRE 1

Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

La synthèse et la caractérisation des propriétés physiques des échantillons élaborés pendant le travail de cette thèse ont nécessité l'utilisation de différents appareillages et techniques. Les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation structurale et magnétique mises en œuvre sont décrites dans ce premier chapitre. La plupart des installations sont situées au Laboratoire de Cristallographie, d'autres sont au Laboratoire Louis Néel et à l'Institut Laue Langevin.

1.1 Synthèse de composés intermétalliques

Les échantillons ont été élaborés à partir de matériaux de haute pureté (minimum 99,9 % pour les éléments de terre rare, les métaux de transition et les éléments substituants tel que le bore, l'aluminium, le gallium et le silicium). La préparation de ces alliages nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, les matières premières pesées avec une précision de l'ordre du milligramme, sont mélangées en proportions stœchiométriques. La fusion des constituants de départ a pour but de mélanger les différentes matières premières. Chacun des échantillons a subi un traitement thermique post fusion. Le but de ce recuit est non seulement de supprimer les contraintes internes induites par la solidification rapide mais aussi de favoriser la présence d'une phase cristallographique unique. Nous précisons que les échantillons obtenus sont des polycristaux.

1.1.1 Fusion

Selon la nature (taille des morceaux) et les propriétés physiques (dureté, état liquide / solide) des constituants du composé, les techniques de fusion retenues sont différentes. Au Laboratoire de Cristallographie, le four par induction en creuset froid est principalement utilisé, mais la fusion à arc électrique est aussi possible.

Fusion par induction en creuset froid

Les alliages sont préparés selon la technique d'induction haute fréquence dite de lévitation en creuset froid. Les éléments constituants sont introduits en quantités stœchiométriques dans un creuset de cuivre sectorisé et refroidi. Une série de quatre ou cinq rinçages vide-argon, ainsi que le chauffage d'un morceau de titane, précède la fusion effective afin d'obtenir une atmosphère pure. L'utilisation du barreau de titane a permis de piéger l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte au début de la manipulation. Le schéma du four à induction à haute fréquence est présenté dans la figure 1.1.

La bobine d'induction autour du creuset est traversée par des courants hautes fréquences ($v_{\max} = 120 \text{ KHz}$). Comme le creuset, elle est refroidie par une circulation d'eau froide. Les courants hautes fréquences parcourant la bobine génèrent des courants de Foucault dans l'échantillon qui s'échauffe et donnent lieu à la fusion des composés. D'autre part, les forces électromagnétiques engendrées contrebalancent l'effet de la pesanteur : l'échantillon se met en lévitation, minimisant ainsi les problèmes de contact avec le creuset et donc les risques de pollution éventuels. On peut remarquer que le creuset est sectorisé pour limiter le développement de ces mêmes courants de Foucault. Lorsque l'on coupe le courant d'induction, l'alliage formé subit une trempe brutale et se solidifie très rapidement au contact du creuset froid. La fusion s'effectue généralement sous 1,1 bars d'argon afin d'éviter toute entrée d'air en cas d'étanchéité imparfaite du système.

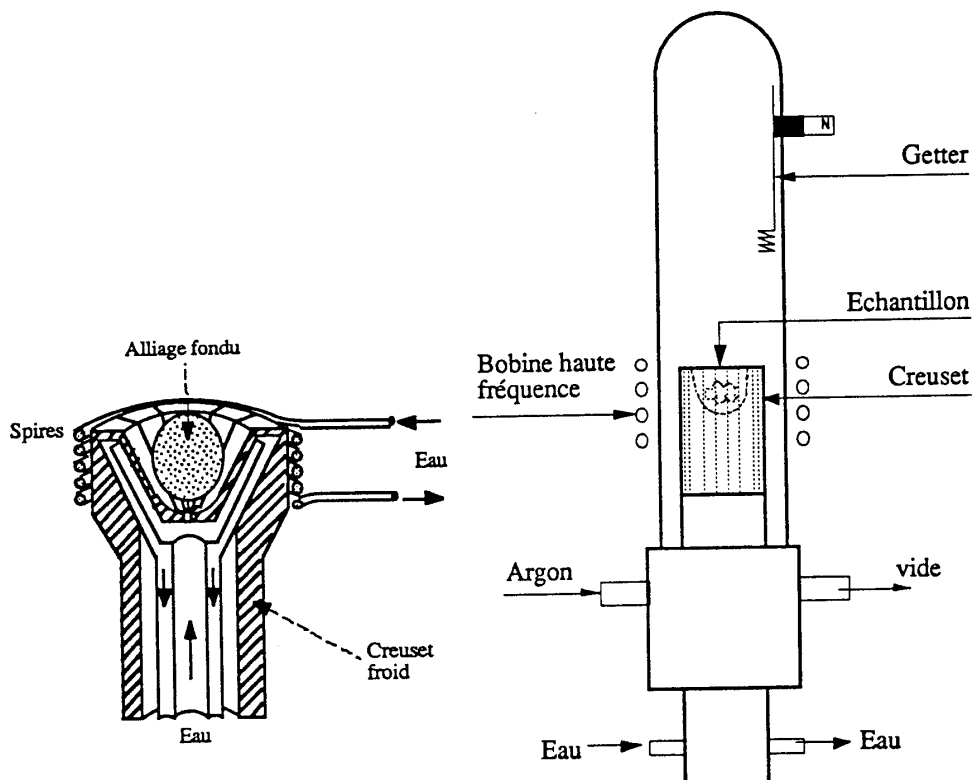


Figure 1.1. Schéma du four à induction à haute fréquence.

1.1.2 Traitements thermiques, recuits

A ce stade de la synthèse, le composé formé a la bonne stœchiométrie mais la présence de phases parasites est possible à cause de la brusque et inhomogène descente en température, stoppant la circulation du courant dans le circuit haute fréquence. Donc, après avoir effectué

la fusion des constituants, un recuit est nécessaire pour une bonne homogénéisation par diffusion des atomes jusqu'à un équilibre et la stabilisation d'une phase cristallographique unique.

La température utilisée pour les traitements thermiques dépend du type de composé et varie entre 900 °C et 1050 °C. L'alliage est enveloppé dans une feuille de tantale et placé dans une ampoule de silice scellée sous vide pour éviter tout risque d'oxydation. Le tantale a pour effet d'empêcher toute réaction éventuelle de l'alliage avec la silice à haute température. L'ampoule est ensuite insérée dans un four. Les fours de recuit sont équipés de thermocouple (Platine, Platine rhodié) et d'un régulateur Microcor CORECI, permettant un contrôle de la température avec une précision meilleure que ± 5 °C.

1.1.3 Insertion de l'hydrogène

L'insertion d'hydrogène est basée sur le principe de la réaction solide-gaz entre les alliages en phase solide et l'hydrogène (ou du deutérium) en phase gazeuse. Le montage expérimental utilisé est décrit en figure 1.2.

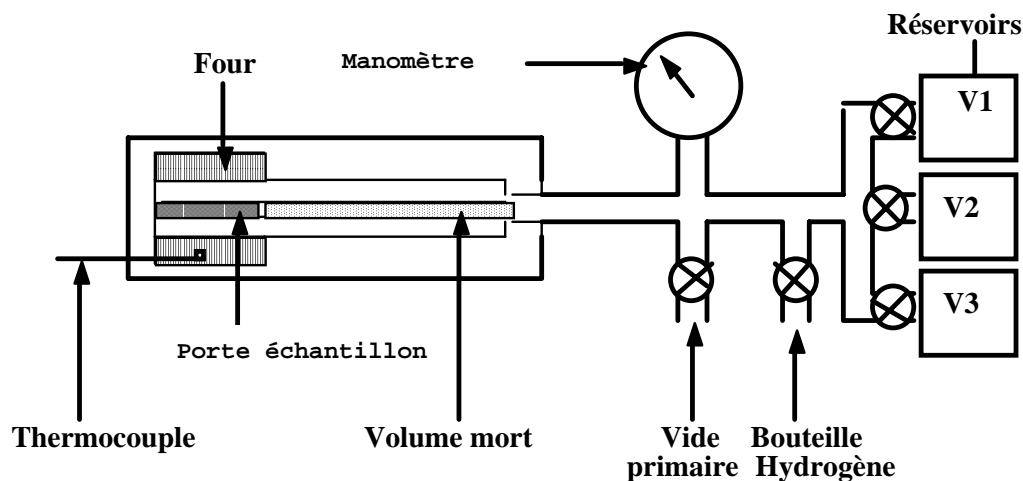


Figure 1.2. Schéma du banc employé pour l'insertion de l'hydrogène.

Le composé à hydrurer est placé dans un tube de Pyrex dont l'extrémité est fermée par un bouchon de laine de quartz. L'ensemble est placé dans un autoclave en acier inoxydable. L'autoclave est introduit à l'intérieur du banc d'hydruration. Après plusieurs rinçages vide-hydrogène, l'enceinte est mise sous pression d'hydrogène (typiquement 25 bars). La cinétique

de la réaction est activée à température ambiante, un chauffage au-dessus de 300 K n'est pas nécessaire.

La détermination de la quantité d'hydrogène insérée est calculée à l'aide de la mesure du gain en masse de l'échantillon. Soit A la phase à hydrurer et y la quantité d'hydrogène inséré. La réaction d'hydruration s'écrit alors :



La quantité d'hydrogène inséré par unité formulaire de A est obtenue par :

$$y = \frac{M_A(m_f - m_i)}{m_i M_H} \quad (1.2)$$

ou : m_i = masse de l'échantillon avant hydruration (g) ; m_f = masse de l'échantillon après hydruration (g) ; M_A = masse molaire de A (g / mole) ; M_H = masse molaire de H (1 g / mole).

Cette méthode gravimétrique de détermination des quantités d'hydrogène insérées introduit une barre d'erreur sur la valeur obtenue de l'ordre de 0,1 atome d'hydrogène par unité formulaire.

1.2 Techniques de caractérisation structurale

L'identification et la connaissance des phases (structure et composition) constituant nos matériaux sont faites après chaque étape de l'élaboration (fusion, recuit, hydruration) et nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires. La structure des phases est identifiée par la diffraction des rayons X et par la diffraction des neutrons. La méthode de diffraction des rayons X est pratiquée au Laboratoire de Cristallographie sur une chambre à focalisation, appelée aussi Chambre de Guinier-Hägg et sur un diffractomètre θ - 2θ en transmission. La présence éventuelle de différentes phases et la caractérisation de leur composition chimique ont été révélées par microscopie électronique à balayage effectuée au Laboratoire de Cristallographie.

1.2.1 Rappels d'interaction rayonnement-matière

Les différentes techniques de diffraction constituent les méthodes les plus utilisées pour la détection et l'identification des phases cristallines. Les principes de la diffraction ainsi

que les différentes techniques utilisées ont fait l'objet de nombreux ouvrages [EBE76, GUI56]. Rappelons cependant qu'un faisceau des rayons X ou des neutrons est diffracté (diffusion élastique) par un cristal selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1.3)$$

où : d_{hkl} est la distance interréticulaire associée à une famille de plans $(h k l)$,

θ est l'angle auquel a lieu la diffraction,

n est l'ordre d'interférence,

λ est la longueur d'onde incidente.

À une famille de plans $(h k l)$ donnée est par conséquent associé un angle de diffraction ainsi qu'un facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(-2\pi i \vec{K} \vec{R}) \exp(-B_j \sin^2\theta / \lambda^2) \quad (1.4)$$

où : la sommation s'effectue sur l'ensemble des j atomes de la maille élémentaire,

f_j = facteur de diffusion atomique de l'atome j , c'est une fonction de $\sin\theta/\lambda$,

\vec{K} = vecteur du réseau réciproque associé au plan réticulaire $(h k l)$,

\vec{R} = vecteur position de l'atome j ,

B_j = facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome j .

Le terme $\exp(-B_j \sin^2\theta / \lambda^2)$ représente le facteur dit de Debye-Waller qui traduit le déplacement des atomes autour d'une position moyenne.

L'intensité I_{hkl} diffractée selon l'angle θ sera alors donnée par :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{\lambda^3 l_S}{8\pi d} \frac{J_{hkl}}{V^2} L_p K_R F_{hkl}^2 \quad (1.5)$$

avec : I_0 = intensité incidente,

l_s = hauteur de la fente de détection,

d = distance entre l'échantillon et le détecteur,

J_{hkl} = multiplicité de la réflexion ($h k l$),

V = volume de la maille élémentaire,

L_p = facteur de Lorentz et de polarisation (dépend notamment de la nature du faisceau incident et de la géométrie de diffraction),

K_R = facteur qui dépend de l'échantillon (absorption).

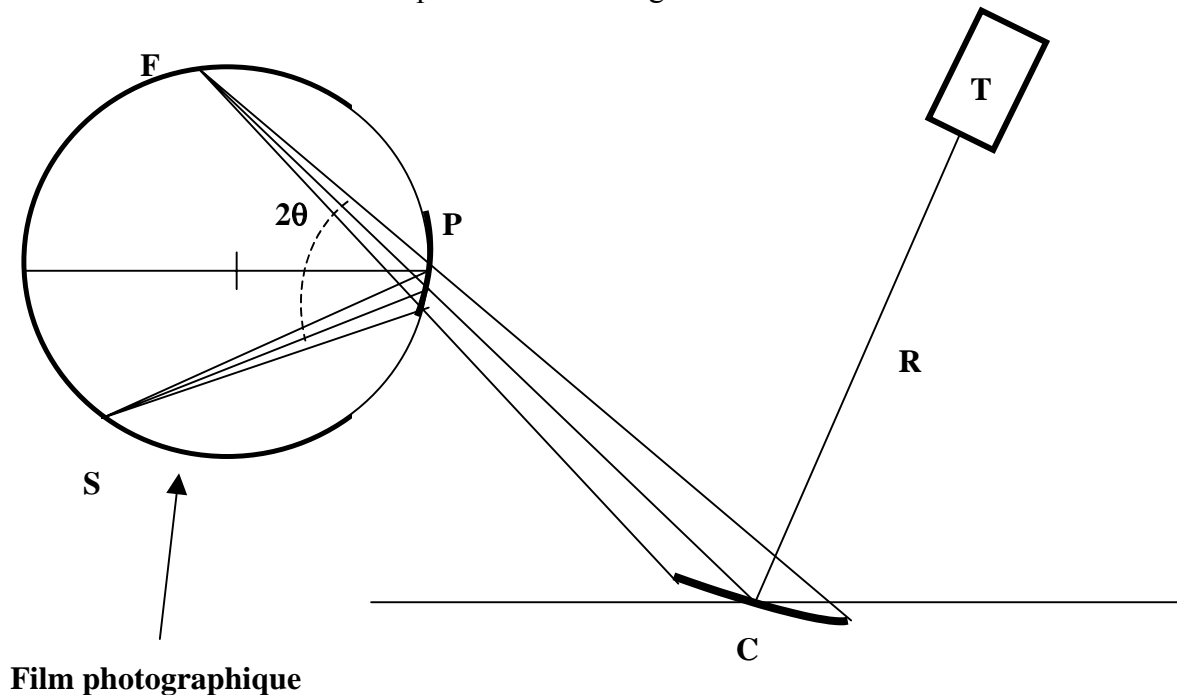
Il est intéressant de remarquer que la nature du faisceau incident (par exemple rayons X ou neutrons) intervient pour la détermination de quatre paramètres, qui sont le facteur de diffusion atomique, le facteur de Lorentz, le facteur de polarisation et K_R .

1.2.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées pour la détection et l'identification des phases cristallines [EBE76]. Rappelons qu'il existe deux types d'expériences de diffraction basés sur la loi de Bragg $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$. La première consiste à utiliser une onde monochromatique et à mesurer l'intensité des raies diffractées pour différentes positions de l'ensemble détecteur-échantillon. La seconde utilise la diffraction d'un faisceau polychromatique sur un échantillon orienté et un détecteur fixe. Nous avons utilisé la première méthode pour obtenir des diagrammes de diffraction sur poudre. Ainsi, le principe d'une expérience de diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement monochromatique de longueur d'onde définie sur un échantillon réduit en poudre. On étudie alors sa diffraction par les différents plans réticulaires ($h k l$), les directions privilégiées de l'espace étant définies par la loi de Bragg. Les diagrammes de diffraction de poudre consistent donc à enregistrer l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle de Bragg (2θ). De la position angulaire des raies diffractées, nous pouvons obtenir des informations structurales telles que la symétrie cristalline et les paramètres de maille.

1.2.2.1 Chambre à focalisation de type Guinier-Hägg

Nous avons utilisé une chambre à focalisation de type Guinier-Hägg XC 1000 fonctionnant en transmission avec la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du fer ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,9373 \text{ \AA}$) sélectionnée par un monochromateur [GUI56]. L'utilisation de cette chambre à focalisation et de la radiation $K_{\alpha 1}$ du fer offre une bonne résolution des lignes de diffraction et un faible fond continu (pas de fluorescence dû aux atomes de cobalt à cette longueur d'onde). Le schéma de la chambre à focalisation utilisée est présenté dans la figure 1.3.



T : Tube à rayons X

C : Centre du monochromateur

R : Rayon de courbure du monochromateur

P : Centre du porte-échantillon

F : Point de focalisation du faisceau direct

S : Exemple de faisceau diffracté

Figure 1.3. Chambre à focalisation de type Guinier-Hägg.

L'échantillon réduit en poudre est mélangé avec un peu de silicium de haute pureté, qui servira d'étalon interne, est réparti sur un ruban adhésif collé sur le porte échantillon. Il est mis en rotation pour donner à la poudre toutes les orientations possibles et on effectue un vide primaire à l'intérieur de la chambre pour éviter le bruit de fond dû aux effets de diffusion par l'air. Il nous est nécessaire de repérer l'origine de notre diagramme cela consiste à marquer sur le film la trace du faisceau au point F. Ainsi, le film disposé en arc de cercle est impressionné par les raies de diffraction des rayons X. En utilisant cette géométrie de diffraction des rayons X, on obtient une détermination très précise des positions des pics de Bragg et donc des paramètres de maille également.

1.2.2.2 Traitement des films

Le diagramme de diffraction est obtenu par impression d'un film photographique. L'analyse des films photographiques se fait à l'aide d'un microdensitomètre (Line Scanner 20 KEJ) [JOH80]. Ce « scanner » à faisceau laser mesure le noircissement du film avec un pas de balayage de 0,04 mm pour un relevé d'environ 160 mm. Nous avons systématiquement ajouté à notre poudre du silicium comme standard interne, les positions des pics de Bragg sont ainsi déterminées par rapport à ces raies connues. La calibration en angle, effectuée à l'aide du programme SCANPI [SOM75], utilise les positions du faisceau direct et des trois raies caractéristiques du silicium comme références pour la correction des angles de diffraction. SCANPI effectue également la détection des différents pics de Bragg observés et fournit une détermination précise de leur position angulaire. Le programme SCAN 3 numérise alors, à partir du film expérimental, le diagramme de diffraction de l'échantillon que l'on peut ensuite exploiter avec le programme DIFFRACT. Il permet notamment de lisser les diffractogrammes obtenus, d'évaluer le bruit de fond et de calculer la position des différents pics observés. Le diagramme ainsi obtenu peut donc être comparé aux diagrammes déjà présents dans la bibliothèque de données JCPDS de l'International Center for Diffraction Data [ICDD]. Il s'agit là d'un outil précieux pour l'identification des phases présentes.

1.2.2.3 Diffractomètre à poudre θ - 2θ en transmission

Nous avons également utilisé un diffractomètre de type Siemens D5000 utilisant la géométrie en transmission, monté sur un tube des rayons X à anticathode de cuivre. Cet appareil est équipé d'un monochromateur avant permettant la sélection de la longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$. La collecte des intensités se fait au moyen d'un détecteur linéaire à gaz dont l'ouverture est de 8° . Le porte échantillon est mis en rotation pendant toute la durée de l'expérience afin d'éviter une éventuelle orientation préférentielle de la poudre. L'avantage de la transmission par rapport à la géométrie dite de Bragg-Brentano est qu'elle nécessite une plus faible quantité de poudre. Le diffractomètre est piloté par le programme d'acquisition et permet une analyse immédiate du diagramme de diffraction par ce programme.

1.2.2.4 L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

Les pics obtenus dans le diagramme de diffraction sont ensuite indexés par comparaison avec les positions calculées par le programme INDEX¹, en utilisant des paramètres de maille très proches de ceux de l'échantillon étudié, en tenant compte des conditions de réflexion caractéristiques de chaque symétrie cristalline des composés étudiés. Ensuite, le logiciel CELREF¹ permet l'affinement des paramètres de maille à partir des pics indexés précédemment par une méthode des moindres carrés sur les valeurs de $\sin^2\theta$. Cette méthode s'avère très efficace lors de la recherche des impuretés.

1.2.3 Caractérisation structurale par microscopie électronique à balayage

Principe de fonctionnement

Pour l'analyse de la composition des phases de l'échantillon, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL840A, équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés dont le principe de base consiste à balayer l'échantillon par un faisceau d'électrons, permettant ainsi d'obtenir une image à très haute résolution [EBE76]. Le schéma d'un microscope à balayage est représenté en figure 1.4.

Le faisceau électronique

Un filament de tungstène placé sous vide et parcouru par un courant électrique s'échauffe et émet des électrons qui sont ensuite accélérés par une tension de quelques dizaines de KV. Deux bobines électromagnétiques ou condensateurs jouent le rôle analogue aux lentilles d'un microscope optique. L'image est projetée sur une autre lentille électromagnétique qui sert d'objectif.

¹ Programmes dont les versions Windows ont été développées à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

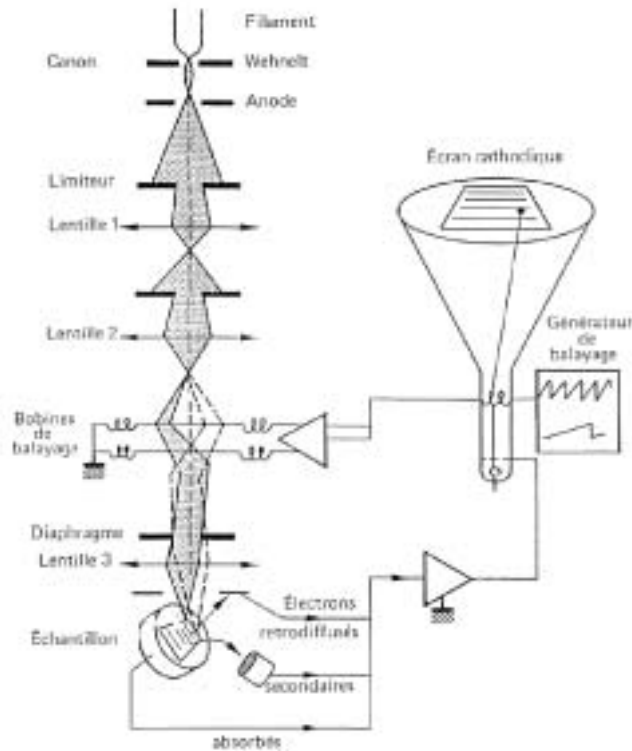


Figure 1.4. Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Le système de balayage

La sonde est déplacée sur l'objet grâce à un générateur qui permet de balayer l'échantillon en synchronisme avec le balayage de l'écran TV sur lequel on visualise l'image.

L'échantillon

Pour permettre une étude plus fine, les analyses ont été réalisées sur des matériaux massifs préalablement mélangés avec de la résine thermodurcissable et polis jusqu'à une taille de pâte abrasive de 2 μm . Ainsi obtenu, l'échantillon est fixé préalablement avec de la laque de carbone (élément léger non détecté) afin qu'il présente une conductivité électrique suffisante pour pouvoir évacuer les charges apportées par le faisceau électronique. Enfin, l'échantillon est introduit dans une chambre sous vide.

Différents modes de fonctionnement par réflexion

Les électrons qui arrivent sur l'échantillon sont freinés par la matière qui en absorbe une certaine partie. Les atomes se trouvent alors dans un état excité et émettent à leur tour un rayonnement. L'interaction des électrons avec la matière s'étend sur un domaine dont le

volume est en forme de poire et dépend d'une part, de la tension d'accélération et d'autre part, de la nature de la cible. Il se produit plusieurs phénomènes d'émission électronique :

- Les électrons Auger, de basse énergie, proviennent de la désexcitation non radiative des atomes.
- Les électrons secondaires sont émis par les atomes excités par le rayonnement primaire. De faible énergie ($E_{\max} = 50$ eV), ils permettent d'effectuer des images de topologie (de «forme») de la surface de l'échantillon.
- Les électrons retrodiffusés possèdent une énergie de l'ordre de l'énergie incidente et permettent d'obtenir une image de composition de l'alliage plus en profondeur. Ainsi, en électrons retrodiffusés, apparaissent dans les zones inhomogènes des tâches sombres provenant des composés pauvres en électrons et en clair les composés riches en électrons.
- Emission des rayons X de longueur d'ondes caractéristiques qui permettent d'identifier les atomes présents et d'effectuer des analyses chimiques locales et quantitatives. La microanalyse X se fait au moyen d'un programme de traitement et d'une banque de données qui, à partir des intensités des différents pics en énergie, permet d'estimer la nature et la concentration des divers éléments en présence. Il tient compte des corrections dites «Z.A.F.» c'est à dire de numéro atomique Z, de l'effet d'absorption A et de la fluorescence F.

Son utilisation nous a permis de caractériser nos échantillons afin de déterminer les concentrations des éléments constituant les différentes phases de l'échantillon et de détecter les phases parasites éventuelles.

1.3 Techniques de caractérisation de propriétés magnétiques

Nous avons analysé les propriétés magnétiques des phases synthétisées par différentes techniques. Cela nous a permis de déterminer des paramètres physiques tels que la température de Curie, l'aimantation à saturation à différentes températures, la susceptibilité magnétique, l'anisotropie magnétocristalline, les valeurs et les orientations des moments magnétiques sur chaque sites cristallographiques.

Les mesures de température de Curie (T_C) sont effectuées par deux types de méthodes en fonction du type de composé : pour les composés avec la T_C au-dessous de l'ambiante des

mesures de susceptibilité ($M/H = f(T)$) avec le magnétomètre par extraction axiale permet la détermination de la T_C et pour les composés avec la T_C au-dessus de l'ambiante, nous avons mesuré la température d'ordre à l'aide de la balance thermomagnétique.

1.3.1 La balance thermomagnétique

La température d'ordre est une constante physique propre à chaque matériau magnétique ordonné. Pour mesurer la température d'ordre des composés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques qui s'ordonnent au-dessus de l'ambiante, nous avons utilisé l'installation du Laboratoire de Cristallographie.

Les mesures de température de Curie ont été réalisées à l'aide d'une balance thermomagnétique de type Faraday schématisée dans la figure 1.5. L'échantillon réduit en poudre est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide pour éviter tout risque d'oxydation. Cette ampoule est installée dans un four, puis dans entrefer d'un aimant. L'installation permet de chauffer l'échantillon à l'aide d'un four dont la plage d'utilisation est environ de 20 °C à 1000 °C. Cet échantillon, qui présente une aimantation macroscopique \mathbf{M} (car il est polarisé par l'aimant), est soumis à une force magnétique [MAG99] :

$$\mathbf{F} = \mu_0 m \chi H \partial \mathbf{H} / \partial x \quad (1.6)$$

où : χ est la susceptibilité magnétique et \mathbf{H} le champ magnétique appliqué.

Au cours de l'expérience, le facteur $H(\partial \mathbf{H} / \partial x)$ reste constant. Selon le principe de la balance, on applique une force de compensation d'origine électrique qui s'oppose à la force magnétique. Par contre, lorsque la température augmente, l'aimantation diminue donc la force appliquée aussi. Le signal, proportionnel à la susceptibilité, donc à l'aimantation, peut alors être enregistré. La température est mesurée avec un thermocouple et contrôlée par un régulateur. On obtient ainsi la variation du signal magnétique enregistré en fonction de la température. Le signal obtenu est exprimé en unité arbitraire. La brusque variation du signal magnétique correspond à la transition entre les différents états magnétiques (passage de l'état ferromagnétique ou ferrimagnétique à l'état paramagnétique). Cette propriété va nous permettre d'en déduire la température de Curie.

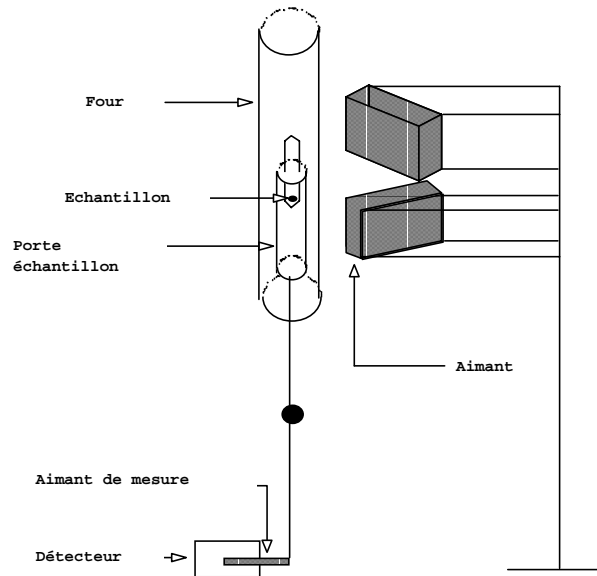


Figure 1.5. Schéma du principe de fonctionnement de la balance thermomagnétique de type Faraday.

Chaque mesure est effectuée deux fois, l'une en chauffant, l'autre lors du refroidissement. La valeur retenue est une moyenne des deux avec une précision sur les températures de l'ordre de ± 5 °C au moins.

La balance thermomagnétique permet :

- la détermination de la température de Curie,
- la détection des différentes phases magnétiques,
- de repérer ainsi la présence éventuelle d'impuretés magnétiques,
- la mise en évidence de transitions de phases sous l'effet d'un traitement thermique.

L'aimantation présente une forte diminution à la température de Curie de chacune des phases magnétiques contenues dans le matériau étudié. De plus, l'amplitude de la transition, au voisinage de la température de Curie de chaque phase magnétique, permet d'estimer la proportion de chaque phase présente dans nos alliages.

1.3.2 Mesure d'aimantation par extraction axiale

Actuellement, différentes techniques de mesure de l'aimantation sont utilisées. Elles comportent toutes une source de champ magnétique, un système de régulation de la

température et un système de mesure de l'aimantation. Nous avons utilisé l'installation du Laboratoire de magnétisme Louis Néel du C.N.R.S, schématisée dans la figure 1.6.

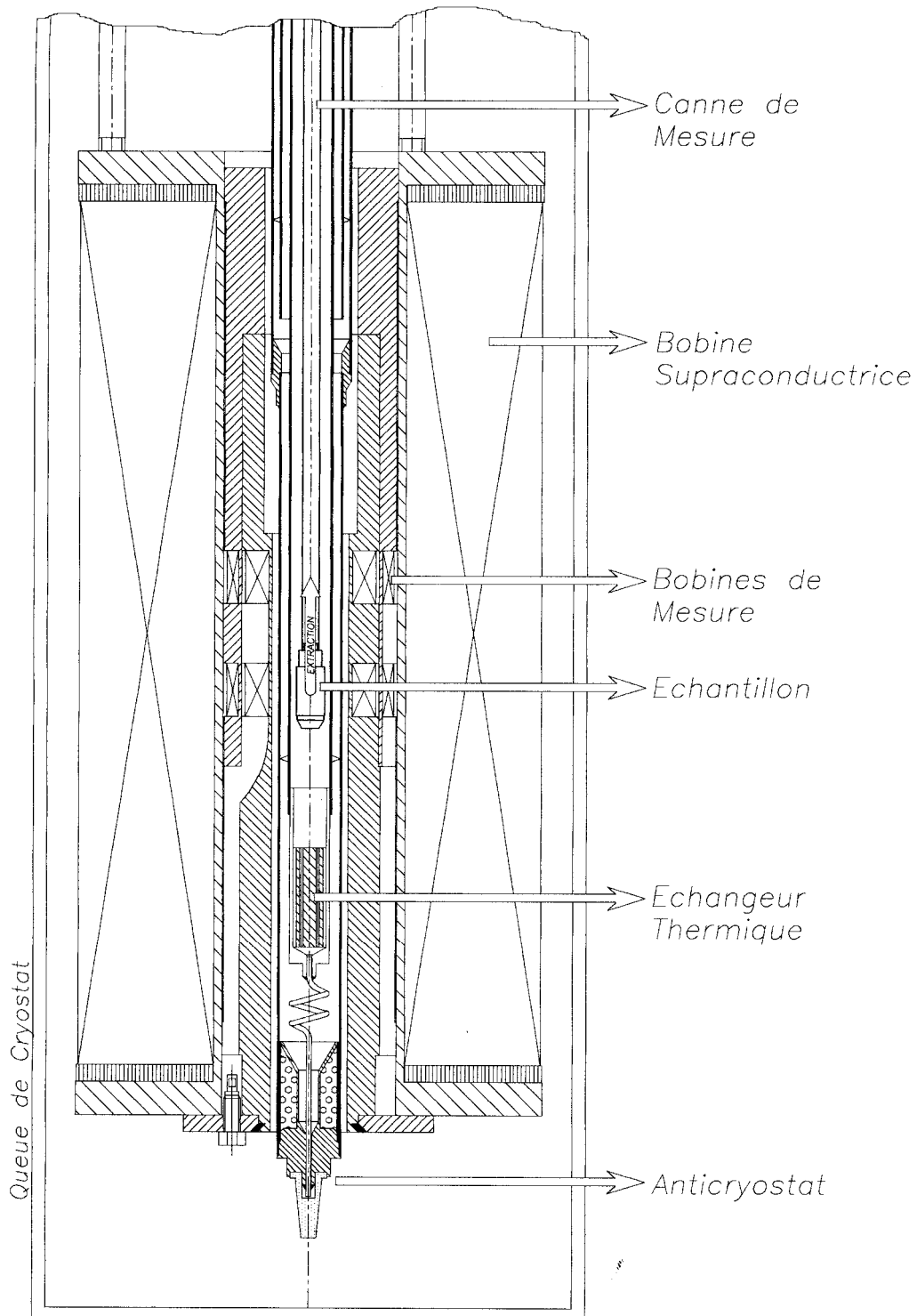


Figure 1.6. Schéma d'un magnétomètre utilisant la méthode d'extraction axiale.

Les caractéristiques de cet appareillage sont les suivantes : le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti pouvant produire un champ allant jusqu'à 10 Tesla, le dispositif est placé à l'intérieur d'un anticryostat refroidi par une circulation d'hélium qui permet de faire des mesures entre 4 K et 300 K.

La mesure de l'aimantation est obtenue par la méthode d'extraction axiale. L'échantillon est déplacé verticalement dans un champ homogène, entre le centre de deux bobines de détection, montées en série opposition.

Principe de l'extraction axiale

La mesure consiste à détecter la variation de flux magnétique engendrée par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines de mesure. Cette variation de flux induit une force électromotrice donnée par $e = -(\text{d}\Phi/\text{d}t)$ qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. En assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation de flux obtenue $\Delta\Phi$ est proportionnelle à son moment magnétique. La sensibilité de cette détection, qui est liée en partie au bruit des bobines de mesure, est de 10^{-7} A/m^2 . Selon son mode d'utilisation, cet appareil permet différentes mesures :

- en faisant varier la température à champ fixe, il est possible d'accéder à la susceptibilité en courant continu et de déterminer les températures de changement d'état magnétique en dessous de la température ambiante.
- par contre, si l'on fait varier le champ magnétique à température fixe, on peut obtenir la courbe d'aimantation $M = f(H)$ et ainsi déterminer, par extrapolation, l'aimantation à saturation.

1.3.3. Mesures de la susceptibilité magnétique en courant alternatif

Cette méthode est souvent utilisée pour la mise en valeur d'une transition supraconductrice, mais elle permet aussi la détermination d'une transition magnétique quelle que soit son origine [DUY89]. Elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de préparation spéciale de l'échantillon. Le susceptomètre en courant alternatif utilise un champ magnétique alternatif produit par une bobine primaire de 10 mA et 100 KHz. Le circuit de détection est

composé par un système de deux micro-bobines secondaires connectées en série opposition. L'échantillon, qui est placé au centre d'une micro-bobine de détection (diamètre 5 mm, hauteur 6 mm) est soumis à un champ magnétique alternatif. Le système de détection mesure la variation de flux crée par l'échantillon. L'ensemble se trouve au bout d'une canne plongée dans un cryostat capable de descendre jusqu'à 2 K. Le chauffage est assuré à l'aide d'une résistance enroulée autour de l'ensemble du dispositif. La régulation en température est effectuée par un régulateur « Cerbère ». L'inductance L de la bobine munie de son noyau échantillon est : $L = L_0(1+\chi)$ où χ est la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Lors d'une transition magnétique, l'inductance varie et engendre un changement du flux magnétique : $\Phi = L.I$. Le flux magnétique est donc relié à la susceptibilité magnétique χ . La susceptibilité magnétique $\chi = \chi' + i \chi''$ se décompose en une partie réelle χ' en phase avec le champ magnétique et une partie imaginaire χ'' en opposition de phase, qui symbolise l'énergie dissipée par l'échantillon. La variation de l'inductance représente la variation de χ' tandis que la variation de la résistance représente la variation de χ'' . En conséquence, les mesures de l'inductance et de la résistance en fonction de la température nous informent sur les variations thermiques du flux magnétique de l'échantillon.

La susceptibilité magnétique en courant alternatif est proportionnelle au changement du moment magnétique, autrement dit, elle est égale à la pente de la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Toute anomalie dans la variation thermique de la susceptibilité alternative met en valeur une transition magnétique dont les origines peuvent être diverses. La connaissance précise de la nature de cette transition magnétique nécessite des mesures magnétiques complémentaires détaillées dans la suite de ce chapitre.

1.3.4. Mesures de la direction de facile aimantation

La détermination précise des propriétés d'anisotropie d'un composé nécessite, en principe, l'obtention de monocristaux. Dans certaines familles de matériaux, la synthèse de composés monocristallins s'avère très difficile. Nos échantillons produits par la fusion à induction sont des polycristaux. Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés d'anisotropie à partir des poudres orientées sous champ.

Un matériau présente une anisotropie magnétocristalline si l'énergie interne dépend de la direction de l'aimantation spontanée. L'anisotropie nette pour ce type de composé est

déterminée par la contribution du sous-réseau de terre rare, principalement, mais aussi par la contribution du sous-réseau $3d$ et de l'interaction entre les deux sous-réseaux.

Si le champ magnétique est absent, les vecteurs des moments magnétiques sont orientés selon la direction pour laquelle l'énergie interne est minimum. Cette direction s'appelle la direction de facile aimantation. A l'aide de mesures d'anisotropie, on s'intéresse spécialement à déterminer la direction de facile aimantation et aux éventuelles réorientations de moments magnétiques en fonction de la température. Il est possible de déterminer la direction de facile aimantation par trois méthodes différentes :

- par mesures avec un magnétomètre par extraction, qui permet la détermination simultanée des trois composantes du vecteur d'aimantation \mathbf{M} (M_x , M_y , M_z) sur des échantillons orientés,
- par diffraction des rayons X sur poudre orientée,
- par diffraction neutronique.

1.3.4.1 Mesures des composantes du vecteur d'aimantation

Ces mesures consistent à utiliser un magnétomètre par extraction axiale pour déterminer simultanément les trois composantes du vecteur d'aimantation \mathbf{M} (M_x , M_y , M_z). Une description détaillée de cet instrument peut être trouvée dans la référence [DUF00].

Les mesures d'anisotropie ont été effectuées au Laboratoire de magnétisme Louis Néel. Le magnétomètre par extraction, utilisé ici, permet d'étudier l'orientation du vecteur d'aimantation en fonction de l'orientation de l'échantillon, du champ magnétique extérieur et de la température. Le champ magnétique du magnétomètre est créé par une bobine supraconductrice Nb-Ti de 8 T, le principe d'extraction axiale est le même que celui décrit pour les mesures d'aimantation. On mesure la variation de flux magnétique induit par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique. La différence est que, pour les mesures d'aimantation, un principe de détection unidimensionnel est utilisé, ce qui permet de déterminer la composante parallèle au champ magnétique extérieur, donc la composante sur l'axe Z . Par contre, pour les mesures d'anisotropie il est nécessaire de déterminer les trois composantes du vecteur d'aimantation \mathbf{M} (M_x , M_y , M_z). Pour les trois composantes de l'aimantation, il y a trois paires de bobines, connectées en série opposition,

avec des axes orthogonaux. L'instrument est équipé d'un système de rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal (Y) perpendiculaire au champ magnétique appliqué sur la direction Z. La précision de la rotation est d'environ 1° . Une représentation schématique du système de rotation de l'échantillon est décrite dans la figure 1.7.

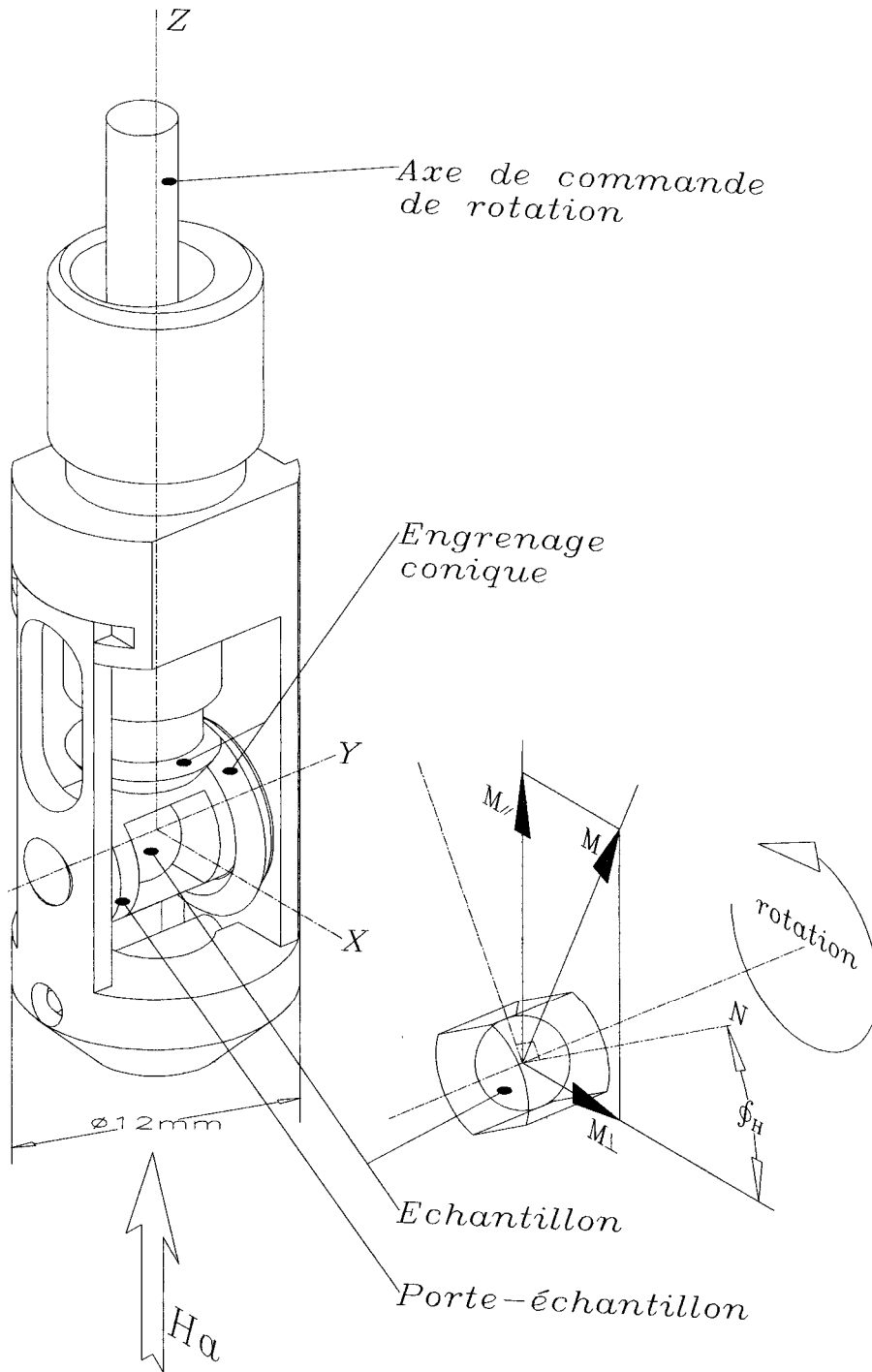


Figure 1.7. Schéma de principe de la mesure des composantes du vecteur d'aimantation.

La méthode d'orientation

Les échantillons sont des polycristaux broyés en poudre. Ainsi, pour déterminer les propriétés d'anisotropie, il faut préalablement les orienter sous l'action d'un champ magnétique extérieur. L'échantillon réduit en poudre, tamisé afin d'obtenir un maximum de grains monodomaines, est mélangé à une résine époxy (araldite) et introduit dans un porte-échantillon en plastique. Puis, le porte-échantillon est placé dans les pôles d'un électroaimant de 1.5 T pendant plusieurs heures, pour bien laisser durcir la colle. Ainsi, les petits grains s'orientent sous la direction du champ magnétique. Au fur et à mesure que la colle sèche, les grains se bloquent dans une direction privilégiée. Cette méthode d'orientation permet d'avoir une poudre orientée sous une forme cylindrique dont les cristallites ont leurs axes \bar{c} parallèles à l'axe du cylindre. Nous obtenons un échantillon orienté de forme cylindrique dont l'axe de facile aimantation coïncide avec l'axe du cylindre ou bien, selon le cas, le plan de facile aimantation contient l'axe de cylindre.

Le porte-échantillon du dispositif expérimental et le moteur associé permettent une rotation de l'échantillon autour d'un axe parallèle à l'axe Y. Au début, l'axe de facile aimantation qu'on recherche coïncide avec une direction parallèle à la direction X (axe de cylindre). On applique un champ extérieur de 1.5 T qui suit la direction Z. Ensuite, l'échantillon est mis en rotation. Un schéma du principe de rotation utilisé est décrit dans la figure 1.8.

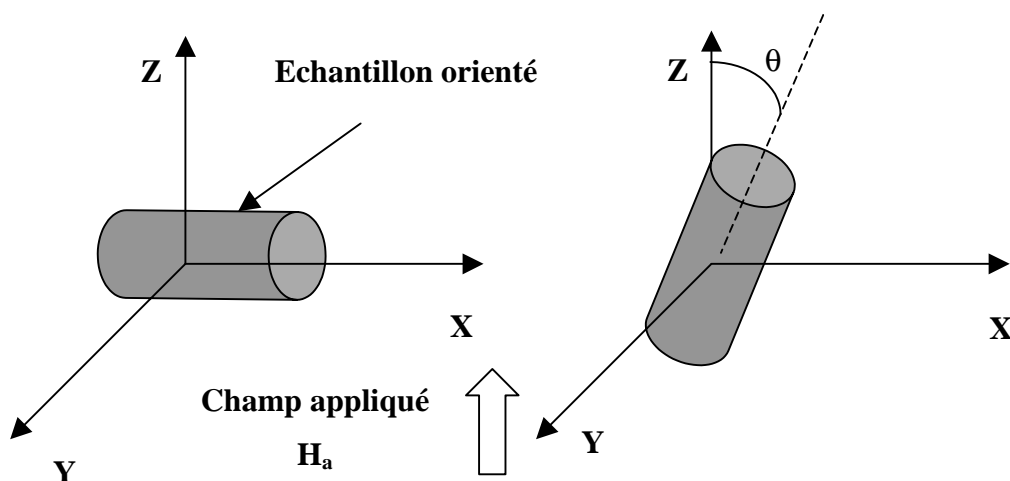


Figure 1.8. Schéma de rotation de l'échantillon dans les mesures des composantes du vecteur d'aimantation.

Le champ extérieur appliqué selon la direction Z est suffisant pour faire tourner l'aimantation dans cette direction mais pas assez puissant pour la saturer. Ainsi, en tournant l'échantillon, il est possible d'obtenir les valeurs pour les trois composantes de l'aimantation en fonction de l'angle de rotation et de la température. En fonction de la direction de facile aimantation, les variations des composantes selon les axes X et Z sont très différentes.

Cette technique expérimentale s'avère un outil puissant et très précis pour la détermination des propriétés d'anisotropie magnétocristalline.

1.3.4.2 Détermination de la direction de facile aimantation par diffraction des rayons X sur des échantillons orientés

Pour déterminer l'axe de facile aimantation à 300 K, nous avons utilisé également une méthode de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés. La méthode utilisée pour orienter les échantillons a été décrite auparavant (paragraphe 1.3.4.1).

L'orientation des grains dans la direction du champ magnétique extérieur induit un changement du diagramme de diffraction des rayons X. En comparant les diagrammes de diffraction réalisés sur l'échantillon libre et sur l'échantillon orienté, on s'attend à une disparition de certains pics de Bragg et un développement de certains autres [GRA99]. Dans notre cas, la plupart des pics du diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur poudre non-orienté ont disparus et le diffractogramme sur poudre orientée présente seulement quelques pics très intenses.

Une troisième méthode de détermination de la direction de facile aimantation est la diffraction des neutrons sur poudre. La richesse de cette technique expérimentale permet de déterminer simultanément la structure cristallographique et celle magnétique si l'échantillon présente un ordre magnétique.

1.4 Diffusion des neutrons

L'origine de l'interaction rayonnement-matière est différente selon le rayonnement utilisé. Les rayons X (ondes électromagnétiques) interagissent avec les électrons des atomes de la matière, permettant ainsi l'accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline [BAC66]. Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes et le spin du

neutron interagit avec les moments magnétiques des atomes, conduisant à des cartes de densité nucléaire et à des cartes de densité magnétique [BAC75].

Dans une expérience de diffraction, les détails de la structure qui peuvent être séparés sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement employé. Les neutrons thermiques, les plus souvent utilisés ici, offrent l'avantage d'avoir, à la fois une longueur d'onde proche des distances inter-atomiques dans la matière cristalline et à la fois une énergie du même ordre de grandeur que celle mise en jeu dans la nature. C'est donc une particule idéale pour sonder les matériaux cristallisés par diffusion élastique (diffraction) et par diffusion inélastique [SQU78].

Lors de l'interaction avec la matière, les neutrons subissent une diffusion nucléaire qui va permettre de détecter la présence et la nature des différents noyaux. De plus, par son spin demi-entier, le neutron interagit avec les électrons non-appariés de l'atome sondé, permettant d'inspecter la structure magnétique. Des détails théoriques concernant l'interaction des neutrons avec la matière se trouvent dans les références [BAC75, LOV87, HER93].

Parmi les avantages de l'utilisation de la diffraction des neutrons par rapport aux rayons X, nous rappelons la possibilité de disposer d'un fort contraste entre des atomes, et même des isotopes, d'une absorption généralement faible et de la détermination directe des cartes de densité magnétiques.

En ce qui concerne la diffraction nucléaire des neutrons, c'est la longueur de diffusion élastique cohérente (ou longueur de Fermi) qui entre en jeu dans le calcul des facteurs de structure. Le tableau 1.1 montre qu'il existe une différence importante entre les longueurs de Fermi des éléments tels que le fer ou le cobalt. Par conséquent, la diffraction des neutrons constitue un outil puissant dans la recherche du schéma de substitution du fer au cobalt. Ce tableau montre qu'une connaissance des caractéristiques des différents isotopes est nécessaire avant toute expérience de diffraction des neutrons. C'est notamment le cas pour des atomes tels que, l'hydrogène et le bore. En effet, H présente un facteur de diffusion incohérent élevé et induira un bruit de fond important dans les spectres de diffraction neutronique. C'est pourquoi le deutérium, qui présente un facteur de diffusion incohérent moins élevé, lui sera préféré. De même, pour minimiser l'absorption nous avons utilisé ^{11}B plutôt que ^{10}B , pourtant plus abondant dans la nature.

| | Z | b_c (fm) | b_i (fm) | σ_c (100 fm ²) | σ_t (100 fm ²) |
|-------------------|----|------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ¹ H | 1 | -3,74 | 25,274 | 1,76 | 82,03 |
| ² D | 1 | 6,67 | 4,04 | 5,59 | 7,64 |
| ¹⁰ B | 5 | -0,1-i | -4,7+1,2i | 0,14 | 3,1 |
| ¹¹ B | 5 | 6,65 | -1,30 | 5,56 | 5,77 |
| ²⁸ Si | 14 | 4,11 | 0 | 2,12 | 2,12 |
| ⁵⁶ Fe | 26 | 9,94 | 0 | 12,42 | 12,42 |
| ⁵⁸ Co | 27 | 2,49 | -6,2 | 0,78 | 5,6 |
| ²⁷ Al | 13 | 3,45 | 0,25 | 1,49 | 1,50 |
| ⁶⁹ Ga | 31 | 7,28 | -0,85 | 7,80 | 7,89 |
| ⁸⁹ Y | 39 | 7,75 | 1,10 | 7,55 | 7,70 |
| ¹⁴¹ Pr | 59 | 4,58 | -0,35 | 2,64 | 2,66 |

Tableau 1.1. Longueurs de diffusion cohérentes (b_c) et incohérentes (b_i) et sections efficaces cohérentes (σ_c) et totales (σ_t) de quelques éléments choisis d'après [SEA92].

Nous avons eu recours à deux types de diffusion neutronique (élastique et inélastique). De manière systématique, nous avons utilisé la diffraction des neutrons afin d'obtenir simultanément des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, taux d'occupation sur chaque position cristallographique) et magnétiques (valeurs et orientations des moments magnétiques sur chaque site cristallographique). Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées à l'aide d'une source à spallation (ISIS), afin de déterminer les excitations magnétiques dans des échantillons contenant du gadolinium. Ces mesures donnent une estimation directe du champ d'échange entre les deux sous-réseaux magnétiques impliqués dans nos composés : celui de Gd et de Co.

Il est souvent intéressant d'utiliser une source de neutrons à haut flux pour diminuer le temps d'observation. Ainsi, nous avons utilisé des instruments développés par l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France)¹ et par le Rutherford Appleton Laboratory (Angleterre)². L'Institut Laue Langevin dispose d'un réacteur nucléaire à haut flux des neutrons. Ce réacteur produit un flux continu de $1.5 \cdot 10^{15}$ neutrons / cm² / seconde (le plus important au monde) pour une puissance thermique de 58 MW. Rutherford Appleton Laboratory dispose d'une source à

¹ www.ill.fr

² www.isis.rl.ac.uk

spallation dénommée ISIS. Ce type de source ne fonctionne plus à flux constant mais fournit une succession de « bouffées » intenses de neutrons (flux = $4 \cdot 10^{16}$ neutrons / cm^2 / seconde, énergie : quelques MeV) [HER93].

Les diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre ont été enregistrés sur les spectromètres à deux-axes tels que D1B, D1A et D2B de l'Institut Laue Langevin. Les diffractomètres sont principalement utilisés pour étudier les poudres, les liquides et les matériaux amorphes. Ces instruments sont installés sur des sources de neutrons thermiques. Le faisceau des neutrons monochromatiques est obtenu par réflexion de Bragg sur des monocristaux. Des multidétecteurs sont employés afin de couvrir un grand angle solide.

1.4.1. Le diffractomètre à haut flux des neutrons D1B

L'instrument CRG-CNRS baptisé D1B est un spectromètre à deux-axes dédié aux expériences de diffraction sur poudre demandant un grand flux des neutrons. D1B est situé dans le hall d'expérience N°1 et est installé sur le guide de neutrons thermiques H22 qui alimente, par la suite, d'autres expériences. Le schéma de D1B se trouve sur la figure 1.9.

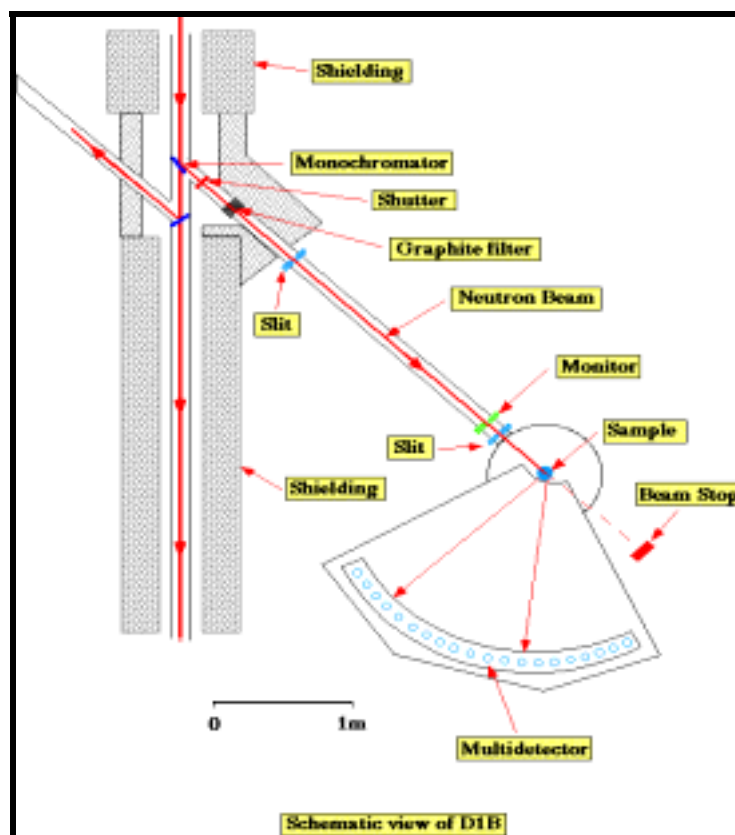


Figure 1.9. Schéma du diffractomètre de haut flux neutronique D1B.

Grâce à la grande couverture angulaire et au grand flux de neutrons pour une longueur d'onde de 2,52 Å, ce diffractomètre est principalement dédié aux études des structures magnétiques. Pour les bas angles de diffraction, la définition spatiale du détecteur est de 0.2° (2θ), rendant possible une détermination précise des positions et des intensités des pics de diffraction. De plus, le multidétecteur permet des études de diffraction en temps réel. L'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température dans l'intervalle 2-1400 K permet la détection des transitions de phase tant structurale que magnétique.

Le faisceau est dévié de 44,22° (angle « take-off ») par rapport au guide source puis envoyé vers l'échantillon. Un monochromateur en graphite pyrolitique (réflexion (0 0 2)) focalise le faisceau au niveau de l'échantillon, fournissant un flux de 6.5×10^6 neutrons / cm² / seconde pour une longueur d'onde de 2,52 Å. Sur ce même diffractomètre, il est également possible d'utiliser un autre monochromateur en germanium (réflexion (3 1 1)) pour travailler avec une longueur d'onde de 1,28 Å sous un flux de $0,4 \times 10^6$ neutrons / cm² / seconde. L'instrument est muni d'un multidétecteur « banane » composé de 400 cellules de ³He/Xe couvrant un domaine angulaire de 2 θ de 80°. Le détecteur peut se déplacer pour couvrir la plage angulaire de 2° < 2 θ < 160°. L'espace prévu pour accueillir l'échantillon étant assez important, il permet la mise en place de divers dispositifs annexes. Nous avons utilisé un ensemble cryogénique à débit d'hélium gazeux permettant de faire des études en température dans la gamme de 2-300 K. Des fours sont aussi utilisables.

1.4.2. Le diffractomètre à haute résolution D1A

Nous avons eu recours au diffractomètre D1A en raison de la haute résolution qu'il procure. Cet instrument est dédié à la résolution des problèmes structuraux. Son schéma est présenté dans la figure 1.10.

Ce diffractomètre possède une résolution élevée, même aux grands angles (jusqu'à 160°), grâce à un angle de "take-off" de 122°, et ceci pour une grande longueur d'onde. Il est particulièrement bien adapté aux études des structures ainsi qu'aux études des structures magnétiques. L'instrument D1A possède un monochromateur focalisant de germanium permettant une plage de longueurs d'onde de 1,39 Å jusqu'à 2,99 Å, disponibles par une simple rotation du monochromateur, une banque de 25 compteurs et collimateurs espacés de 6°. L'ensemble des détecteurs se déplace pas à pas (couramment 0.05°). C'est en raison de sa

haute résolution que nous avons eu recours à cet instrument. Il est à noter que, actuellement, D1A est aussi largement utilisé pour les mesures de contraintes.

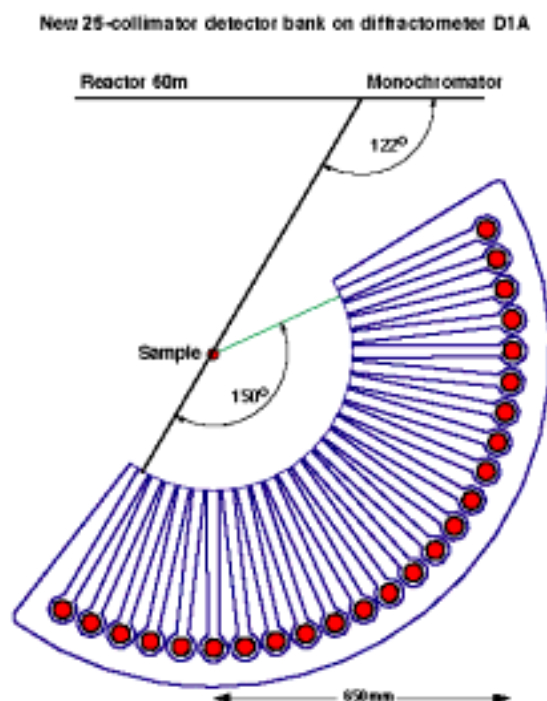


Figure 1.10. Schéma du diffractomètre à haute résolution D1A.

1.4.3. Le diffractomètre à haute résolution D2B

Le diffractomètre à haute résolution D2B est situé sur le conduit de neutrons thermiques H11 immédiatement à la sortie du réacteur. Sur cet instrument, le faisceau incident est rendu monochromatique à l'aide d'un cristal de germanium. Plusieurs longueurs d'ondes sont alors accessibles (de 1,051 à 3,152 Å). Le maximum de flux est obtenu pour la raie (335) conduisant à une longueur d'onde incidente de 1,594 Å. Il est équipé de 64 détecteurs à ^3He espacés de $2,5^\circ$. Le multidétecteur ainsi constitué est mobile et peut se déplacer avec un pas de $0,025^\circ$. La taille moyenne du faisceau au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 2 cm x 5 cm. L'angle de déviation du faisceau par le monochromateur est de 135° (Figure 1.11). D2B garde alors une bonne résolution, y compris pour les grandes valeurs angulaires. Cet instrument est particulièrement bien adapté pour la recherche de structure dans les composés présentant des structures cristallines et/ou magnétiques compliquées. C'est pourquoi, son utilisation est indispensable pour les études de certains hydrures complexes.

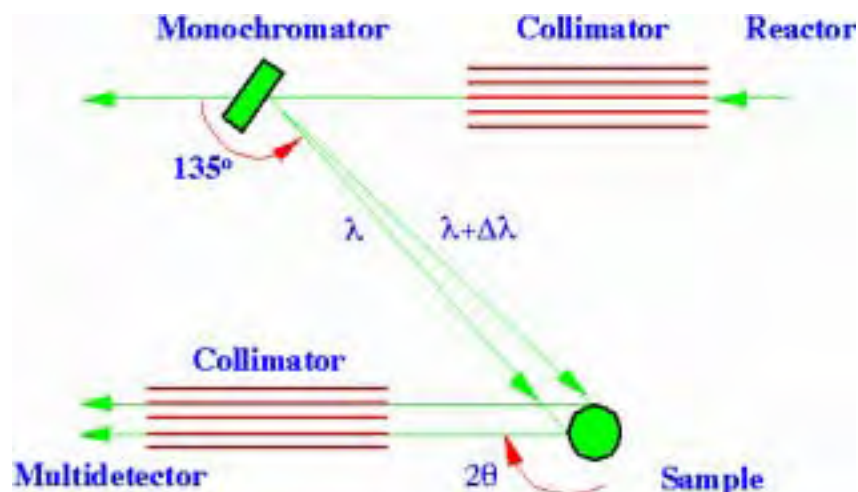


Figure 1.11. Représentation schématique du diffractomètre D2B.

Cependant, la durée moyenne d'acquisition du spectre entier est relativement élevée (de l'ordre de 6 heures). Par conséquent, il ne permet pas de suivre l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction, par exemple, de la température. En revanche, l'espace prévu pour accueillir l'échantillon étant assez important, il permet la mise en place de divers dispositifs annexes. Cela nous a permis l'utilisation de basse température mais aussi d'une bobine supraconductrice produisant un champ magnétique d'environ 5 T.

1.4.4. La méthode de Rietveld d'affinement des données de diffraction neutronique sur poudre

Une fois les diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons acquis, l'étape suivante est le traitement des données, dont le but est d'extraire des informations concernant la structure cristalline de l'échantillon mesuré. Ce traitement est effectué à l'aide du logiciel FULLPROF [ROD93], qui est basé sur la méthode d'affinement du profil total dite méthode de Rietveld [RIE69, YOU93, McC99].

Lors de ce travail, nous nous sommes concentrés principalement sur l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique. Mais, cette méthode permet aussi l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X. Elle permet d'affiner le modèle structural de l'échantillon étudié à partir d'une structure cristalline approximativement connue ou supposée, grâce à une étude de diffraction des rayons X effectuée auparavant.

La diffraction neutronique a été réalisée sur des échantillons pulvérulents car l'obtention des monocristaux s'avère parfois très difficile. Dans un échantillon polycristallin, on perd

inévitavelmente quelques informations à cause de l'orientation aléatoire des cristallites, mais certains effets systématiques dus à l'utilisation des monocristaux (extinctions, structure de domaines magnétiques) disparaissent ou deviennent isotropes.

La méthode a été proposée depuis 1969 par H. M. Rietveld et reste maintenant la plus puissante pour l'analyse de la diffraction des neutrons ou des rayons X sur poudre [RIE69]. Elle est donc appropriée à l'affinement des structures cristallographiques et magnétiques à partir des données de diffraction neutronique. Les deux structures peuvent, en principe, être affinées simultanément si la maille magnétique est reliée à la maille nucléaire. Etant donné que cette méthode est basée sur un modèle structural supposé, elle n'est pas appropriée à la recherche des solutions structurales.

L'algorithme de Rietveld permet l'ajustement du profil total des diagrammes de diffraction observés en utilisant des variables instrumentales et des paramètres caractéristiques des échantillons. Plus précisément, la routine minimise la fonction M avec la méthode de moindres carrés :

$$M = \sum_i w_i (y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ calc}})^2 \quad (1.7)$$

où : $y_{i\text{ obs}}$ = intensité observée pour le pas i du diagramme de diffraction,

$y_{i\text{ calc}}$ = intensité calculée pour le pas i du diagramme de diffraction,

w_i = le poids de $i^{\text{ème}}$ point,

i représente la sommation sur l'ensemble des points mesurés.

L'intensité calculée est la somme des contributions des réflexions de Bragg qui se superposent dans le même point i de mesure plus le bruit de fond.

$$y_{i\text{ calc}} = y_{b\text{ i}} + \sum_{\substack{\text{phase} \\ \text{cristallines}}} S \sum_k j_k L p_k O_k |F_k|^2 \Omega_{i\text{ k}} \quad (1.8)$$

où : $y_{b\text{ i}}$ = intensité du bruit de fond au $i^{\text{ème}}$ point,

S = facteur d'échelle, proportionnel à la proportion des phases représentées,

K = les indices de Miller h, k, l des différentes réflexions de Bragg,

j_k = facteur de multiplicité pour la $k^{\text{ième}}$ réflexion,

Lp_k = facteurs de Lorentz et de polarisation,

O_k = facteur qui décrit les effets de l'orientation préférentielle,

$|F_k|$ = facteur de structure (comprend la contribution des vibrations thermiques) correspondant à la $k^{\text{ième}}$ réflexion,

Ω_k = facteur modélisant la fonction de profil qui dépend de l'instrument et de paramètres intrinsèques aux matériaux.

La sommation est faite sur toutes les phases comprises dans l'analyse. Les phases sont traitées indépendamment. Les différents paramètres nécessaires à l'affinement peuvent être divisés en deux catégories : les paramètres structuraux et ceux instrumentaux.

Les paramètres instrumentaux

Ces variables sont liées aux caractéristiques de chaque instrument et fonction de sa propre géométrie.

Le bruit de fond est dû aux diffusions incohérentes de l'échantillon et du porte-échantillon (normalement en vanadium). Pour estimer le bruit de fond, on utilise soit une extrapolation entre les points choisis qui ne contribuent pas aux pics de Bragg, soit une fonction polynomiale ayant un degré pouvant aller jusqu'à six.

L'orientation préférentielle des cristallites dans le porte-échantillon. Cet effet est moins problématique dans les expériences de diffraction des neutrons à cause du grand volume de l'échantillon et de la forme cylindrique du porte-échantillon (diffraction en géométrie Debye - Scherrer) qui ne favorise pas l'orientation préférentielle.

La forme du pic est parmi les plus importants paramètres dans l'affinement de Rietveld. Le profil du pic observé dépend de deux types de paramètres : les caractéristiques de l'échantillon (l'effet des domaines, les défauts) et les paramètres instrumentaux (la source de radiation, la géométrie de diffraction, la mosaïcité du monochromateur) et varie en fonction de l'angle 2θ . La forme de pic la plus utilisée pour la diffraction neutronique est une gaussienne, mais on a souvent recourt à la pseudo-Voigt. La fonction pseudo-Voigt est une

combinaison linéaire de deux composantes : une Gaussienne et une Lorentzienne. Cette fonction permet d'affiner un paramètre de mélange η défini par la proportion de Gaussienne et de Lorentzienne au profil observé.

La résolution instrumentale. Les paramètres du profil de pic permettent l'affinement de la dépendance angulaire de la forme du pic. Cagliotti *et al.* [CAG58] ont établi une formule qui exprime la dépendance angulaire d'une courbe Gaussienne, plus précisément, la formule de largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle 2θ :

$$H^2(2\theta) = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W \quad (1.9)$$

où : U , V , W sont les paramètres à affiner, que l'on peut aussi estimer à partir de l'optique de l'instrument, θ est l'angle de diffraction de la $i^{\text{ème}}$ raie du diagramme, H est la largeur à mi-hauteur.

La longueur d'onde et le décalage de zéro sont déterminés à partir d'un diagramme de diffraction sur un échantillon étalon (Si, Al_2O_3 , LaB_6 ...).

Les paramètres structuraux

Il s'agit des paramètres qui déterminent les caractéristiques physiques des phases de l'échantillon.

Les caractéristiques cristallographiques de l'échantillon : le modèle de départ comprend le groupe d'espace, les paramètres de maille estimés, les positions atomiques approximatives, les facteurs d'agitation thermique et les moments magnétiques portés par les différents atomes dans le cas où il y a un ordre magnétique.

Le facteur d'échelle permet d'accéder à la proportion de chaque phase.

Afin de quantifier la concordance entre les observations et le modèle calculé pendant l'affinement, il est d'usage de recourir à deux types de critères d'affinement. Les critères numériques statistiques, dénommés facteurs de mérites, donnent une qualité quantitative détaillée de l'affinement. Le critère graphique, représentant la différence entre les diagrammes mesurés et calculés, est nécessaire d'un point de vue global car il est souvent révélateur des erreurs ou omissions pendant l'affinement.

Le **résidu de Bragg** est défini par :

$$R_B = \frac{\sum_K |I_{KO} - I_{KC}|}{\sum_K I_{KO}} \quad (1.10)$$

La valeur du **résidu du profil pondéré** R_{wp} est :

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum W_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum W_i [y_{iobs}]^2} \right\}^{1/2} \quad (1.11)$$

où : I_{KO} et I_{KC} sont les intensités observées et calculées pour la $K^{ième}$ réflexion de Bragg à la fin de l'affinement.

Pour la phase magnétique, on définit un facteur R_{mag} selon le même principe que le résidu de Bragg.

La valeur R_{wp} doit être aussi proche que possible de la valeur statistique attendue R_{exp} :

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum W_i y_{iobs}^2} \right\}^{1/2} \quad (1.12)$$

où : N = nombre d'observation,

P = nombre de paramètres affinés,

C = nombre de contraintes entre ces paramètres.

Le facteur R_{exp} reflète la qualité des données expérimentales. Ainsi, le rapport entre les deux valeurs s'exprime: $\chi^2 = R_{wp} / R_{exp}$. Ce dernier rapport est un facteur de mérite assimilable à un test statistique, dont la valeur doit s'approcher au maximum de l'unité. Cette quantité n'est par utilisée pendant l'affinement mais elle doit diminuer avec l'amélioration de la concordance entre le modèle calculé et l'observation.

La quantité χ^2 correspond à un facteur de confiance. Pourtant, les facteurs numériques doivent être interprétés avec précaution, ils ne donnent pas d'informations sur l'exactitude des résultats [BER92]. Les critères les plus significatifs dans la qualité d'affinement de Rietveld sont la concordance entre les données observées et le modèle calculé (qui s'observe dans le profil du graphique final sur toute la plage de données) ainsi que le sens physique du modèle

structural proposé (qui se voit dans l'analyse critique des paramètres physiques obtenus après l'affinement) [McC99].

1.4.5. Le spectromètre HET (High-Energy-Transfer)

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été enregistrées sur l'instrument baptisé HET (High-Energy Transfer) du Rutherford Appleton Laboratory. La source à spallation ISIS fonctionne dans un mode pulsé avec une fréquence de 50 Hz. L'instrument HET est un spectromètre à géométrie directe (ou spectromètre de type « chopper ») optimisé pour la mesure des excitations magnétiques à haute énergie.

Dans une expérience de diffusion inélastique neutronique, la quantité mesurée est la section efficace différentielle partielle : $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{K_f}{K_i} N S(\mathbf{Q}, \omega)$ (voir référence [LOV87]).

En effet, c'est la quantité $S(\mathbf{Q}, \omega)$ qui est déterminée en fonction de l'énergie transférée ($\hbar\omega$) et du vecteur de diffusion \mathbf{Q} . Nous rappelons que les neutrons peuvent perdre ou gagner de l'énergie lors de l'interaction avec la matière, contrairement aux rayons X qui peuvent seulement céder leur énergie.

Le principe de mesure consiste à envoyer un faisceau pulsé de neutrons monochromatisés sur l'échantillon pour ensuite, analyser la fonction de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$. Cela revient à déterminer les différents signaux enregistrés par les détecteurs en fonction de l'angle de diffusion et du temps-de-vol des neutrons diffusés. La méthode de temps-de-vol accède aux énergies des neutrons diffusés en connaissant les distances entre l'échantillon et les différents détecteurs et l'énergie des neutrons incidents. Le faisceau incident peut avoir une énergie comprise entre 15-2000 meV. Il est monochromatisé par un « chopper » de Fermi en phase avec la pulsation de la source ISIS. La détection des neutrons diffusés est rendue possible grâce à quatre bancs de détecteurs de ^3He . Un premier détecteur situé à 4 m de l'échantillon couvre un domaine angulaire de 3-7°, un deuxième placé à 2,5 m de l'échantillon couvre le domaine angulaire de 9-29°, le troisième et le quatrième banc de détecteurs sont installés pour recueillir les neutrons à grands angles. Ces derniers sont placés pour couvrir le domaine angulaire de 110-125° et de 130-140°, respectivement. Les mesures ont été effectuées à basse température, avec un flux incident ayant une énergie de 250 meV. Toutes ces caractéristiques se corroborent afin d'obtenir une configuration expérimentale d'une haute résolution énergétique à des vecteurs de diffusion petits.

La méthode de diffusion inélastique des neutrons est un outil puissant permettant d'étudier l'interaction entre deux sous-réseaux magnétiques dans différents composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition $3d$ [LOE91, LOE94, LOE96]. Appliquée sur des échantillons contenant du gadolinium, où les effets du champ cristallin sont absents, cette méthode présente l'avantage de déterminer directement le champ moléculaire agissant sur les atomes de terre rare. Elle est réalisable par la mesure directe du transfert d'énergie dû aux transitions entre différents niveaux énergétiques des atomes de Gd à des vecteurs de diffusion petits. Nous remarquons que l'utilisation du gadolinium dans des expériences de diffusion neutronique est peu favorable car, dans sa composition isotopique naturelle (^{155}Gd et ^{157}Gd), cet élément est bien connu pour sa valeur élevée de la section efficace d'absorption : σ_t (à $1,8 \text{ \AA}$) = 48890 barns. Néanmoins, en choisissant une valeur de l'énergie incidente de 250 meV, cette section efficace d'absorption des neutrons incidents et diffusés est suffisamment faible pour permettre une observation précise des possibles excitations magnétiques en dessous de 50 meV.

Bibliographie

- [BAC66] G. E. Bacon « *X-Ray and neutron diffraction* », Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [BAC75] G. E. Bacon « *Neutron diffraction* », Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [BER92] J.-F. Bérar, Proceedings of the International Conference « Accuracy in Powder Diffraction II » NIST Special Publication, 846 (1992) 63.
- [CAG58] G. Caglioti, P. Paolletti et F.P. Ricci, Nucl. Instrum., 3 (1958) 223.
- [DUF00] D. Dufeu, E. Eyraud et P. Lethuillier, Rev. Sci. Instrum., 71 (2000) 458.
- [DUY89] A.J. Van Duynveldt, « *AC susceptometer application note : AC-susceptibility studies in solid state magnetism* », LakeShore Cryotronics, INC, 1989.
- [EBE76] J.P. Eberhart, « *Méthodes de caractérisation des minéraux et des matériaux solides* », éditions Doin, Paris, 1976.
- [GRA99] E. Gratz, A. Lindbaum et P. Pototsching, J. Magn. Magn. Mater., 196-197 (1999) 286.
- [GUI56] A. Guinier, « *Théorie et techniques de la radiocristallographie* », éditions Dunod, Paris, 1956.
- [HER93] « *Neutrons and synchrotron radiation for condensed matter studies* », vol. 1 et 2, HERCULES, ed. par J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard, C. Schlenker, Les éditions de physique-Springer-Verlag, Les Ulis, 1993.
- [ICDD] www.icdd.com
- [JOH80] E. Johansson, T. Palm et P.E. Werner, J. Phys. E : Sci. Instrum., 13 (1980) 1289.
- [LOE91] M. Loewenhaupt et I. Sosnowska, J. Appl. Phys., 70 (1991) 5967.
- [LOE94] M. Loewenhaupt, P. Tils, K.H.J. Buschow et R.S. Eccleston, J. Magn. Magn. Mater., 138 (1994) 52.
- [LOE96] M. Loewenhaupt, P. Tils, K.H.J. Buschow et R.S. Eccleston, J. Magn. Magn. Mater., 152 (1996) 10.
- [LOV87] S.W. Lovesey, « *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* », Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [MAG99] « *Magnétisme* », vol. I, sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie, Grenoble, 1999.
- [McC99] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer et P. Scardi, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 36.
- [RIE69] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
- [ROD93] J. Rodriguez Carjaval, Physica B, 192 (1993) 55.
- [SEA92] V.F. Sears, Neutron news, 3 (1992) 26.
- [SQU78] G. L. Squires, « *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* », Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [SOM75] E.J. Sommeveld et J.W. Wisser, J. Appl. Cryst., 8 (1975) 1.
- [YOU93] R.A. Young, « *The Rietveld Method* », Oxford University Press, Oxford, 1993.

CHAPITRE 2

Propriétés cristallographiques et magnétiques de composés de type RCo_4Al et RCo_4Ga

Ce chapitre est dédié aux propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare ou d'yttrium, de cobalt et d'éléments appartenant au troisième groupe du tableau périodique, tels que l'aluminium et le gallium. Ces composés intermétalliques présentent la formule générale RCo_{5-x}M_x où **R est un élément de terre rare ou l'yttrium** et **M = Al et Ga**. Parmi ce type de composés intermétalliques pseudo-binaires, nos études se concentrent sur les familles RCo₄Al et RCo₄Ga.

Ce deuxième chapitre concerne :

- la synthèse des phases RCo_{5-x}M_x et la recherche du domaine de stabilité de ces phases (limite de solubilité),
- la caractérisation des propriétés physiques des phases RCo₄Al et RCo₄Ga.

Afin de déterminer le domaine de stabilité de ces composés, différentes méthodes ont été mises en oeuvre parmi lesquelles la diffraction des rayons X, l'analyse par microscopie électronique à balayage et la diffraction neutronique. En ce qui concerne leurs propriétés physiques, nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, aux caractéristiques structurales et magnétiques. Pour cela, nous avons eu recours, de manière systématique, à des expériences de diffraction des neutrons sur poudre et à des mesures magnétiques macroscopiques ainsi que, dans certains cas appropriés, à la diffusion inélastique des neutrons.

2.1 Introduction

Les composés intermétalliques à base d'élément de terre rare et de **métaux de transition 3d (T)** sont actuellement beaucoup étudiés car ils présentent d'intéressantes performances en matière de propriétés magnétiques. Parmi ces composés, les phases SmCo₅ sont des aimants permanents présentant de hautes performances. En termes de propriétés magnétiques de base, les principales caractéristiques requises pour qu'un matériau soit un aimant performant sont les suivantes [STR88]:

- une aimantation à saturation, M_S, très importante dans le domaine de température d'intérêt pratique ; cette valeur détermine, en partie, les limites du produit énergétique BH_{max} (énergie maximale stockable dans un matériau),

- une température de Curie, T_C , assez élevée, fonction des applications envisagées.
- un grand champ coercitif, H_C , qui est relié généralement à une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale.

L'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des composés à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition $3d$ est la coexistence de deux types complémentaires de magnétisme :

- le magnétisme localisé caractéristique des électrons $4f$ de l'élément de terre rare,
- le magnétisme itinérant des électrons $3d$ appartenant au métal de transition $3d$ (ici cobalt et fer).

Parmi les différents composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de cobalt, les phases de type RCo_5 constituent des matériaux largement utilisés dans le domaine des aimants permanents de hautes performances. Leurs principales caractéristiques magnétiques combinent la forte anisotropie magnétocristalline des éléments de terre rare, ainsi que la grande aimantation et la température de Curie élevée, dues à la contribution du cobalt. Dans la série des éléments de terre rare, la couche électronique $4f$ est très localisée autour du noyau. Le couplage spin-orbite très important, imposant une direction privilégiée des moments magnétiques, est à l'origine de la très grande anisotropie des éléments de terre rare. C'est une des propriétés du magnétisme dit «localisé». Au contraire, les électrons $3d$ responsables du magnétisme du cobalt subissent fortement l'influence du champ cristallin créé par les atomes voisins. Ce dernier perturbe les orbitales $3d$, en conséquence, les niveaux d'énergie $3d$ s'étendent sous forme de bandes dans tout le cristal. C'est le magnétisme «itinérant» [MAG99]. Dans les composés RCo_5 , les atomes de cobalt gardent un moment magnétique proche de sa valeur dans le cobalt métallique et présentent des interactions d'échange très fortes, responsables de la température de Curie élevée.

Généralement, le magnétisme itinérant $3d$ est affaibli lorsque la concentration en métal de transition diminue dans les composés intermétalliques R-T. Cet effet est très bien illustré dans les composés à base d'yttrium et de cobalt, puisque l'yttrium ne présente pas de moments magnétique localisé. La figure 2.1 présente l'évolution du moment magnétique moyen par atome de cobalt et de la température de Curie en fonction de la concentration de cobalt dans plusieurs composés binaires Y-Co. Les points représentés dans la figure 2.1

correspondent aux valeurs du moment magnétique moyen de cobalt et de la température de Curie pour la série suivante : Co métal, Y_2Co_{17} , YCo_5 , Y_2Co_7 , YCo_3 et YCo_2 .

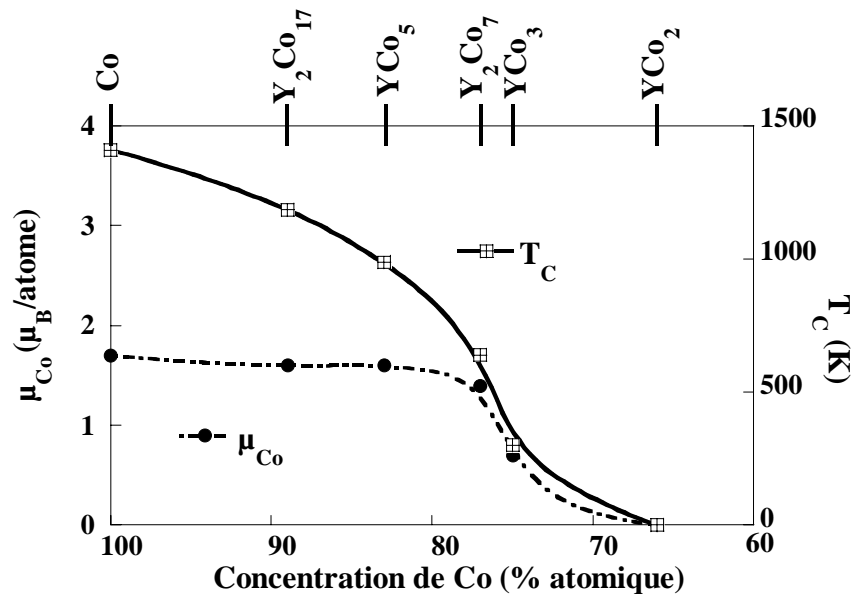


Figure 2.1. Evolution du moment magnétique moyen du cobalt et de la température de Curie en fonction de la concentration de cobalt dans plusieurs composés à base d'yttrium et de cobalt. A titre indicatif, les composés définis sont indiqués en haut de la figure.

Cependant, les propriétés magnétiques ne sont pas seulement dépendantes de la concentration en métal de transition mais aussi de **la symétrie locale autour des atomes magnétiques**. Les composés de la série présentée Y-Co cristallisent dans des différentes structures cristallographiques dont la diversité est aussi responsable de la complexité du magnétisme du cobalt [TAS75].

Les principaux résultats présentés dans ce chapitre s'intéressent aux substitutions du cobalt par des atomes non-porteurs de moments magnétiques localisés tels que l'aluminium ou le gallium dans les composés de type RCo_5 . Parmi les objectifs de ce travail, on compte la détermination de l'influence de la présence d'un atome non-magnétique sur les propriétés magnétiques du cobalt dans les composés RCo_4Ga et RCo_4Al . Nous sommes particulièrement intéressés par les caractéristiques magnétiques intrinsèques de ces composés, telles que: la température d'ordre, l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétocristalline et, selon le cas, la température de compensation. Les propriétés extrinsèques ne seront pas étudiées lors de ce travail, elles sont associées généralement à la microstructure du matériau massif et notamment aux défauts, aux dimensions et formes de grains. Elles sont contrôlées par les traitements métallurgiques.

2.2 Rappels généraux des composés RCo_5 : Structure type $CaCu_5$

Ces phases constituant le point de départ de nos études, quelques rappels généraux permettent de situer le contexte et la problématique de ce travail. Les premières études des composés intermétalliques à base de terre rare et de cobalt se sont intéressées plutôt à leur domaine d'existence et à leurs structures cristallographiques. Bien qu'un premier diagramme de phase Ce-Co ait été publié en 1947 [VOG47], les recherches systématiques sur l'ensemble de ces composés n'ont commencé que vers les années 1960. Ainsi, $CeCo_5$ devient le prototype de composés de stœchiométrie RCo_5 . Ce sont les propriétés magnétiques remarquables du composé $GdCo_5$ [NES59] qui ont déclenché, par la suite, les études systématiques des caractéristiques magnétiques des phases RCo_5 . En conséquence, la recherche sur ce type de phase a pris une grande ampleur qui culmine avec la découverte et le développement des aimants permanents à base de $SmCo_5$. Actuellement, les aimants permanents à base de $SmCo_5$ et Sm_2Fe_{17} constituent, avec les matériaux à base de Nd-Fe-B, les aimants hautes performances les plus utilisés.

Les premières études concernant la structure cristalline des composés RCo_5 effectuées par Wernick et Geller [WER59] démontrent qu'elle adopte la structure type $CaCu_5$. La phase $CaCu_5$ a été découverte par Haucke en 1940 [HAU40] et cristallise dans une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6/mmm$ (Figure 2.2).

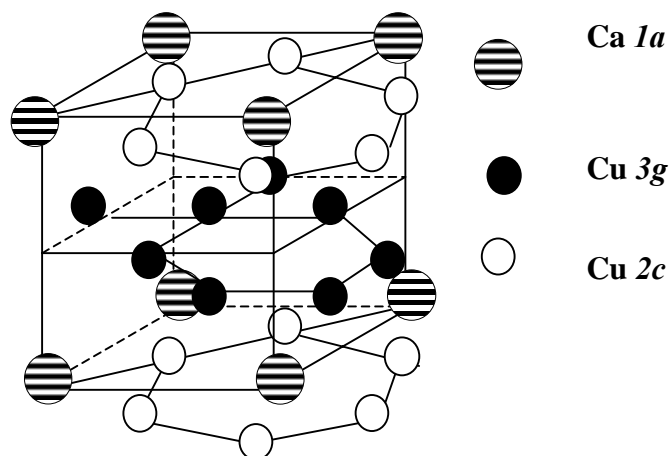


Figure 2.2. Représentation schématique de la structure type $CaCu_5$.

Cette structure correspond à un empilement de prismes trigonaux (Ca_6). Dans le centre des bases triangulaires des prismes se trouvent les atomes de Cu ($2c$). Au centre des trois

autres faces des prismes se situent les atomes de Cu (3g). Les atomes de Cu forment des plans hexagonaux compacts pour Cu (2c) et non compacts pour Cu (3g).

Une maille hexagonale élémentaire est décrite par deux paramètres de maille, a et c ($a = b$). Le rapport c/a pour un empilement compact idéal de la structure CaCu₅ a une valeur de $\sqrt{2/3}$.

Les composés intermétalliques de type RCo₅ sont isotypes de la structure CaCu₅. Les atomes de terre rare occupent les positions du calcium et les atomes de cobalt celles du cuivre. Il y a donc deux sites différents pour les atomes de cobalt, la position 2c qui se situe dans le même plan horizontal $z = 0$, où se trouvent également les atomes de terre rare, et une autre 3g dans le plan $z = 1/2$ de la structure. Les différences entre ces sites de cobalt sont fondamentales pour notre étude. Les positions et symétries cristallographiques des trois sites dans la structure CaCu₅ sont décrites dans le tableau 2.1.

| Atome | Site | Symétrie de site | Coordonnés |
|-------|------|------------------|---------------|
| Ca | 1a | 6/mmm | (0, 0, 0) |
| Cu | 2c | $\bar{6}m2$ | (1/3, 2/3, 0) |
| Cu | 3g | mmm | (1/2, 0, 1/2) |

Tableau 2.1. Description des sites cristallographiques de la structure type CaCu₅.

Une étude précédente a démontré que, pour les alliages Y-Co, le domaine d'existence de la phase de type CaCu₅ est élargi jusqu'à YCo₆ lorsque les échantillons sont trempés après la fusion [TAS75]. Les composés R-Co adoptant la structure CaCu₅ se forment dans la stœchiométrie idéale 1-5 seulement pour les éléments de terre rare légers. Dans le cas des éléments de terre rare lourds, les composés ayant une stœchiométrie 1-5 ne cristallisent pas dans la structure CaCu₅ idéale. La stabilisation de la phase CaCu₅, pour ces composés, nécessite l'ajout d'un excès plus ou moins important de cobalt [VEL68]. En fonction de cet excès, il existe un large domaine de stabilité des composés de type RCo₅ contenant des éléments de terre rare lourds. Pour la première fois, Buschow a montré que le composé ErCo₆ cristallise dans la structure CaCu₅ [BUS66]. L'écart à la stœchiométrie 1-5 influence fortement les propriétés magnétiques de ces composés. Cela explique les différentes valeurs des caractéristiques magnétiques trouvées dans la littérature pour les composés contenant des éléments de terre rare lourds.

Afin de prendre en compte l'excès de cobalt dans les phases stables non-stœchiométriques, la structure idéale de type CaCu₅ doit être légèrement modifiée. Il a été suggéré que cette structure généralisée soit affectée par **la présence des paires d'atomes de cobalt (dumb-bell)** substituées aux atomes des éléments de terre rare ou d'yttrium [BUS68]. La formule générale de ce composés devient $R_{1-s}Co_{5+2s}$ où une fraction s des atomes d'éléments de terre rare est remplacée aléatoirement par des paires d'atomes de cobalt placés parallèlement à l'axe c . Par exemple, $s = 1/8$ dans ErCo₆, autrement dit, plus de 12 % des sites appartenant aux atomes R dans la structure idéale CaCu₅ a été remplacé par des paires de cobalt. Cette substitution crée une déformation de la maille élémentaire selon l'axe c . L'augmentation du paramètre de maille c est accompagnée par une diminution du paramètre de maille a due au rapprochement des atomes de cobalt positionnés en $2c$. En conséquence, le rapport c/a change en fonction de la fraction s des paires d'atomes de cobalt substituants les atomes d'éléments de terre rare. Pourtant, le paramètre de maille c varie peu en fonction de la nature de l'élément de terre rare pour les composés de type RCo₅. Au contraire, le paramètre de maille a dépend essentiellement des distances inter-atomiques entre les atomes R et Co. En conséquence, ce paramètre augmente lorsque le rayon atomique de l'élément de terre rare augmente [DEP77], en bon accord avec **la contraction des lanthanides** (le volume atomique des éléments de terres rares diminue avec le numéro atomique).

Il est à noter que des composés RFe₅, avec des éléments de terre rare, ne se forment pas. Le seul composé reporté dans la littérature est ThFe₅ [ELE74]. Des études antérieures sur les composés substitués YCo_{5-x}Fe_x et YNi_{5-x}Fe_x ont proposé une limite de la solubilité du fer de $x \approx 1$ pour que les composés cristallisent encore dans la structure CaCu₅ [TAY75, ROT73]. Nous consacrerons plus loin un chapitre à l'étude de la limite de solubilité du fer dans les composés de type PrCo₄Al et PrCo₄Ga cristallisant dans la structure CaCu₅.

Les phases de type RCo₅ constituent le point de départ pour la formation d'autres composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition $3d$. Les structures cristallographiques de ces nombreux composés peuvent être décrites à partir de la structure type CaCu₅, par des remplacements partiels des atomes accompagnés de déplacements des différents empilements de la structure de départ. La plupart de ces structures résultent des substitutions des atomes d'éléments de terre rare et des métaux de transition $3d$ dans la structure CaCu₅ ainsi que d'arrangements superposés de la même structure [BUS77]. Les substitutions des atomes d'éléments de terre rare par des paires

d'atomes de cobalt ont été discutés précédemment dans le cas de la stabilisation de la phase CaCu₅ pour les composés RCo₅ contenant des éléments de terre rare lourds ou des compositions non-stœchiométriques. De la même manière, des substitutions des atomes R par des atomes T (ou l'inverse) conduisent à d'autres structures des composés intermétalliques R-T. Par exemple, pour $s = 1/3$ dans la formule R_{1-s}Co_{5+2s}, la composition devient 2-17.

2.3 Stabilité des phases RCo_{5-x}Al_x et RCo_{5-x}Ga_x

Une première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la limite de solubilité de l'aluminium et du gallium dans les phases pseudo-binaires RCo_{5-x}M_x et à la recherche de la stabilité de leur structure cristallographique.

2.3.1 Limite de solubilité dans les composés RCo_{5-x}Al_x et RCo_{5-x}Ga_x

La substitution du bore au cobalt dans les phases RCo₅ donne naissance à toute une série de composés dont la formule générique est R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} [KUZ74]. Il est possible de stabiliser ces composés pour $n = 1, 2, 3$ et ∞ ; cette dernière valeur correspond à une substitution totale du bore au cobalt dans le site 2c conduisant à la formule RCo₃B₂. En conséquence, le taux maximum de bore se substituant au cobalt s'avère être deux atomes par formule unitaire. Tenant compte que le bore, l'aluminium et le gallium sont des éléments isoélectroniques (ayant le même nombre d'électrons sur leur couche externe) la question sur la possibilité de substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt se pose naturellement. Nous avons donc essayé de stabiliser des composés de type RCo_{5-x}M_x.

Pour $x = 1$, la formule devient RCo₄M. Quelques études sur ce type de composés ont déjà été publiées [MOZ95, IDO90, THA96a]. Nous avons donc synthétisé les phases de type RCo₄M où R = Y, Ce - Nd, Gd - Er. Après les acquisitions de diffractogrammes X sur poudre, tous les composés s'avèrent être monophasés à deux exceptions près : HoCo₄Al et ErCo₄Al, qui présentent des impuretés en quantité importante. Ces deux exceptions vont faire l'objet d'une étude détaillée dans la section suivante. Les autres composés étudiés, dérivant de RCo₅, gardent la même structure type CaCu₅ et le même groupe d'espace P6/mmm. Dans la série RCo_{5-x}M_x, au-delà de $x = 1$, nous avons essayé de synthétiser les composés suivants : PrCo_{3,5}Al_{1,5}, PrCoAl₄, NdCo₃Al₂, NdCo₂Al₃, NdCoAl₄, PrCo₃Ga₂ et PrCo₂Ga₃.

- Les phases $PrCo_{5-x}Al_x$ avec $x = 1,5$ ($PrCo_{3,5}Al_{1,5}$)

Le diagramme de diffraction des rayons X du composé $PrCo_{3,5}Al_{1,5}$ brut de fusion présente de nombreux pics de Bragg supplémentaires par rapport à ceux correspondant à la structure hexagonale $CaCu_5$ recherchée. Même après un traitement thermique effectué à 900 °C pendant 7 jours, des pics non-indexables dans la structure $CaCu_5$ apparaissent dans le diagramme de diffraction des rayons X. Une analyse détaillée par MEB a permis de mettre en évidence la présence de quatre phases distinctes et de caractériser leur composition chimique par microanalyse X. Le tableau 2.2 résume les résultats des microanalyses X de phases présentes dans le composé $PrCo_{3,5}Al_{1,5}$. La figure 2.3 présente une image de MEB d'un grain de poudre du composé indiquant la présence de quatre phases.

| | Pr % | Co % | Al % | Formule |
|-----------------|----------|------------|----------|---------------------------------|
| Phase 1 matrice | 20.2 (1) | 65.7 (3) | 14.1 (2) | $Pr_{1,2}(Co_{0,8}Al_{0,16})_5$ |
| Phase 2 | 0.2 (1) | 60.8 (2.3) | 39 (2.3) | $Co_{1,2}Al_{0,8}$ |
| Phase 3 | 30.0 (2) | 59 (2) | 11 (2) | $Pr(Co_{0,85}Al_{0,15})_2$ |
| Phase 4 | 47.3 (4) | 43 (1) | 9.7 (3) | $Pr_{0,94}(Co_{0,86}Al_{0,2})$ |

Tableau 2.2. Résultats de microanalyse X de l'échantillon $PrCo_{3,5}Al_{1,5}$.

La matrice correspond approximativement à la stœchiométrie 1 : 5 ; plus précisément à $Pr_{1,2}(Co_{0,8}Al_{0,16})_5$. La phase légère 2 contient uniquement du cobalt et de l'aluminium avec la composition $Co_{1,2}Al_{0,8}$ (CoAl). La phase 3 est un peu plus lourde que la matrice et comprend les trois éléments dans une stœchiométrie approximative $Pr(Co,Al)_2$. La phase 4 est la plus lourde et contient une importante quantité de Pr.

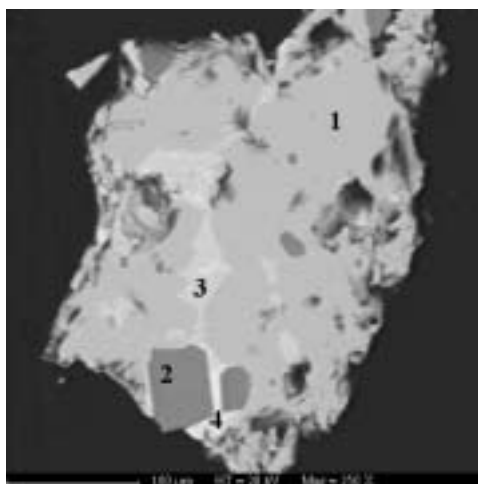


Figure 2.3. Image de MEB du composé $PrCo_{3,5}Al_{1,5}$ présentant quatre phases distinctes.

Si la substitution d'un atome de Co par un atome Al conduit à un échantillon monophasé, la substitution de 1,5 atomes d'Al au Co produit un échantillon polyphasé contenant 4 phases différentes après le traitement thermique. En conclusion, pour les composés PrCo_{5-x}Al_x la limite de stabilité de la structure CaCu₅ est strictement inférieure à 1,5 atome d'aluminium par formule.

- **Les phases PrCo_{5-x}Al_x avec x = 4 (PrCoAl₄)**

Même si la substitution de 1,5 atomes d'Al par formule unitaire produit un échantillon polyphasé, il est possible de remplacer quatre atomes de Co par de l'Al, mais il en résulte une nouvelle structure cristallographique. Ainsi, le composé **PrCoAl₄** cristallise dans la structure-type LaCoAl₄. Le réseau de cette structure est orthorhombique et le groupe d'espace est Pnma. Les paramètres de maille et le volume sont : $a = 7,646(1) \text{ \AA}$; $b = 4,044(1) \text{ \AA}$; $c = 6,877(1) \text{ \AA}$ et $V = 212,67 \text{ \AA}^3$. Le diagramme de diffraction des rayons X présente une faible quantité d'impureté identifiée comme étant PrAl₂. Des analyses par diffraction neutronique sur poudre et par mesures magnétiques de PrCoAl₄ ont été rapportées récemment [TUN99, SCH01]. Le composé PrCoAl₄ cristallisant dans une autre structure que CaCu₅ ne fera pas l'objet des nos études suivantes.

- **Les phases NdCo_{5-x}Al_x avec x = 2, 3, 4**

Nous avons aussi synthétisé les composés **NdCo_{5-x}Al_x** pour différents taux de substitution supérieurs à 1 : x = 2 ; 3 ; 4. Pour ces fortes teneurs en aluminium, tous ces composés présentent des impuretés après la fusion. Même un traitement thermique à 900 °C pendant 7 jours n'apporte pas de changements notables dans les diagrammes de diffraction des rayons X. On remarque que si le composé PrCoAl₄ cristallise dans la structure type LaCoAl₄, le composé similaire NdCoAl₄ ne se forme pas même si le Pr (Z = 59) et le Nd (Z = 60) appartiennent au même groupe des éléments de terre rare. Il semble que la plus faible taille du néodyme puisse être à l'origine de cette différence. Pour résumer, la substitution de l'aluminium au cobalt dans les phases NdCo_{5-x}Al_x pour une teneur supérieure à x = 1 conduit à la formation d'échantillons polyphasés. Ce résultat est conforme à celui obtenu dans le cas du composé PrCo_{3,5}Al_{1,5}.

• Les phases $PrCo_{5-x}Ga_x$ avec $x = 2$ ($PrCo_3Ga_2$)

La structure cristalline de ce type de composé a fait l'objet des nombreuses controverses scientifiques. Plusieurs structures ont été proposées pour les composés de type RT_3Ga_2 [FRE85, MUL94, SCH94, ROU98].

• La première étude sur les composés de type RT_3Ga_2 a été effectuée par Fremy *et al.* [FRE85] pour les éléments $R = La - Er$ et $T = Ni$ et Co . Ces auteurs rapportent que les alliages RNi_3Ga_2 après la fusion cristallisent dans la structure type $CaCu_5$ pour les éléments de terre rare compris entre $R = La - Gd$. Les autres composés présentent plusieurs phases après la fusion. Lorsque les échantillons ont subi aussi un traitement thermique à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 jours, la structure type $CaCu_5$ disparaît et la formation d'une nouvelle structure est observée. Le groupe d'espace $P6/mmm$ est toujours retenu par les nouvelles phases. Fremy *et al.* proposèrent en 1985 une nouvelle structure type, YCo_3Ga_2 , dérivée de la structure de départ $CaCu_5$ par un déplacement d'une partie des atomes de terre rare dans la position $1a$ $(0, 0, 1/2)$ et de l'autre partie des atomes de terre rare dans le site $2c$ $(1/3 ; 2/3 ; 0)$. Cela induit une relaxation des atomes de cobalt et de gallium quel que soit le métal de transition utilisé : Ni ou Co . Ainsi, les atomes de Co occupent les sites $3g$ $(1/2 ; 0 ; 1/2)$ et $6m$ $(0,1799 ; 0,3598 ; 1/2)$ dans le plan intermédiaire et le gallium préfère le site $6j$ $(0,2895 ; 0 ; 0)$ dans le plan de base. La nouvelle structure hexagonale type YCo_3Ga_2 ainsi que la structure d'origine $CaCu_5$ sont schématisées dans la figure 2.4. Entre les paramètres de maille de la nouvelle structure YCo_3Ga_2 et celle de départ $CaCu_5$ les relations suivantes existent:

$$a(YCo_3Ga_2) = \sqrt{3} a(CaCu_5) \text{ et } c(YCo_3Ga_2) \approx c(CaCu_5).$$

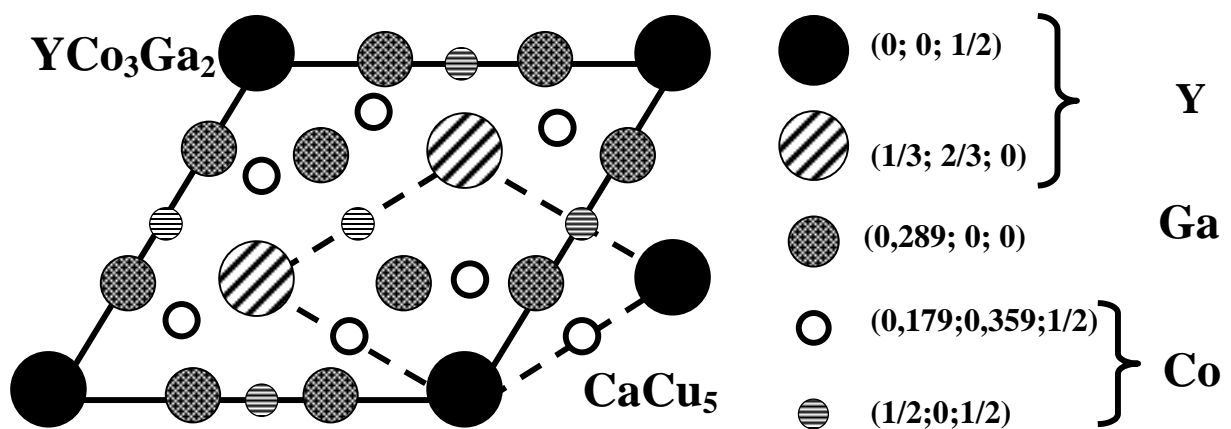


Figure 2.4. Projection de la structure type YCo_3Ga_2 dans le plan (a,b) . Comparaison de la maille avec la structure type $CaCu_5$.

Plus tard, Felner *et al.* ont aussi proposé une structure de type YCo₃Ga₂ pour le composé TbCo₃Ga₂ en étudiant en détail le diagramme de diffraction des rayons X [FEL89].

Une complète détermination de la structure type YCo₃Ga₂ a été effectuée par diffraction des neutrons sur poudre de composé CeCo₃Ga₂ [SCH94]. Les expériences de diffraction des neutrons ont confirmé que le composé CeCo₃Ga₂ cristallise dans la structure type YCo₃Ga₂ mais, la distribution des atomes de cobalt et de gallium dans les sites cristallographiques diffère de celle proposée initialement par Freymy *et al.* [FRE85]. Si les atomes de gallium occupent exclusivement le site 6j dans la structure YCo₃Ga₂ décrite par Freymy *et al.*, les expériences de diffraction neutronique ont démontré que les atomes de gallium sont distribués dans deux positions cristallographiques [SCH94]. De plus, le site 3g est complètement rempli par les atomes de gallium, contrairement au site 6j qui est occupé aléatoirement par les atomes de gallium et de cobalt.

- Un deuxième type de structure a été proposé par Mulder pour le composé GdCo₃Ga₂ [MUL94, MUL95]. Les conclusions des études de spectroscopie de Mössbauer réalisées sur les atomes de ¹⁵⁵Gd montrent une occupation préférentielle des atomes de Ga pour le site 2c ce qui conduit à une structure type CeCo₃B₂. Cette structure est isomorphe à la structure GdCo₅ (CaCu₅) par un remplacement total des atomes de Co situés dans le site 2c par les atomes de Ga. Nous pouvons rejeter cette possibilité car nos études ont montré une occupation préférentielle des atomes de Ga pour le site 3g de la structure CaCu₅ dans le cas des composés RCo₄Ga [ZLO02b]. Cette occupation préférentielle sera discutée en détail plus tard lors de l'étude par diffraction neutronique des composés RCo₄M.

- D'autres types de structures cristallines possibles pour les composés RCo₃Ga₂ ont été proposées par Rousti [ROU91, ROU97]. Une première étude indique que ce type de composés garde la structure CaCu₅ [ROU91]. Un second type de structure comprenant deux sites pour l'élément de terre rare : 1a (0 ; 0 ; 0) et 2c (1/3 ; 2/3 ; 0) fut ensuite proposé [ROU97]. Les atomes de cobalt occupent le site 6j (1/3, 0, 0) en exclusivité et partagent avec les atomes de gallium le site 6m (1/6 ; 1/3 ; 1/2). Le gallium se trouve également dans la position 3g (1/2 ; 0 ; 1/2). Cependant, aucune étude complémentaire n'a permis, à ce jour, de confirmer cette seconde hypothèse.

Après quelques rappels sur les structures cristallines possibles, il reste maintenant à conclure quant à la structure selon laquelle cristallise le composé **PrCo₃Ga₂**.

Nous avons synthétisé le composé $PrCo_3Ga_2$ et effectué un traitement thermique à 900 °C pendant 7 jours. Afin de mener à bien notre caractérisation structurale, nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X de l'échantillon après chaque étape de la synthèse (fusion et recuit). Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage après la fusion peut être indexé suivant deux structures différentes. La première possibilité est la structure type $CaCu_5$ en considérant la présence d'une impureté correspondant à $PrGa_2$. La deuxième façon d'indexer tous les pics de Bragg considère l'existence d'une structure type YCo_3Ga_2 présentée en détail plus haut. Le traitement thermique ne fait pas disparaître des pics de Bragg déjà existant dans le diffractogramme X de l'échantillon après la fusion mais change seulement leurs intensités. Après le traitement thermique, les deux indexations possibles restent toujours valables.

Comme cela a été suggéré dans les références [FRE85] et [SCH94], les diagrammes de diffraction des rayons X des composés cristallisant selon la structure type YCo_3Ga_2 présentent plusieurs pics de Bragg très intenses. Par contre, les composés cristallisant selon $CaCu_5$ ne comportent qu'un seul pic de Bragg intense dans les diagrammes de diffraction des rayons X. Une comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour le composé $PrCo_3Ga_2$ cristallisant selon les structures YCo_3Ga_2 (telle qu'elle a été proposée par Frey [FRE85]) et $CaCu_5$ est présentée dans la figure 2.5.

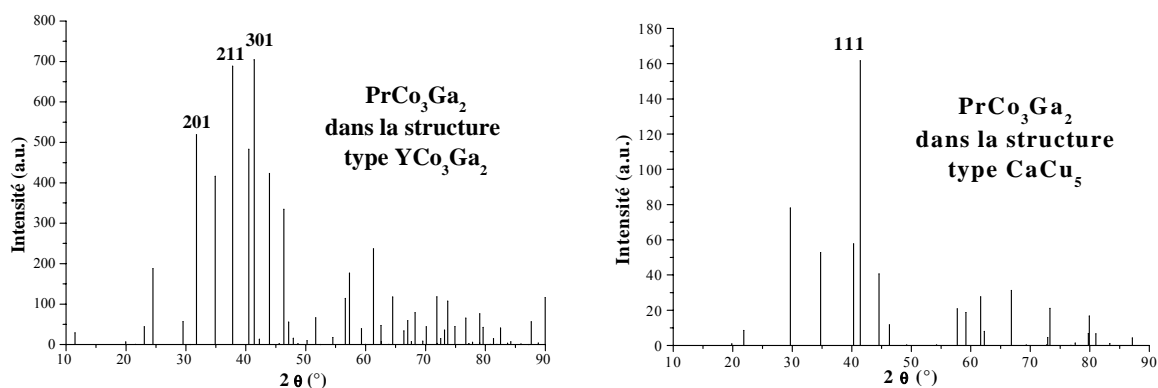


Figure 2.5. Diffractogrammes X calculés de $PrCo_3Ga_2$ cristallisant selon les structures type YCo_3Ga_2 (à gauche) et $CaCu_5$ (à droite).

Les deux diagrammes de diffraction des rayons X présentent des différences importantes au niveau du nombre et des intensités des différents pics de Bragg. Le diagramme de diffraction des rayons X de $PrCo_3Ga_2$ ayant une structure de type $CaCu_5$ présente un seul

pic de Bragg très intense (1 1 1) tandis que le diagramme de diffraction des rayons X de la structure type YCo_3Ga_2 montre l'existence d'au moins trois pics de Bragg très intense indexés (3 0 1), (2 1 1) et (2 0 1). Cela permet de discerner assez aisément les deux structures. Ainsi, une inspection des diagrammes de diffraction des rayons X peut nous fournir une première indication sur la structure cristalline adoptée par notre échantillon.

Une comparaison entre les mesures de diffraction des rayons X des composés $PrCo_4Ga$ (cristallisant dans la structure type $CaCu_5$) et $PrCo_3Ga_2$ est représentée dans la figure 2.6.

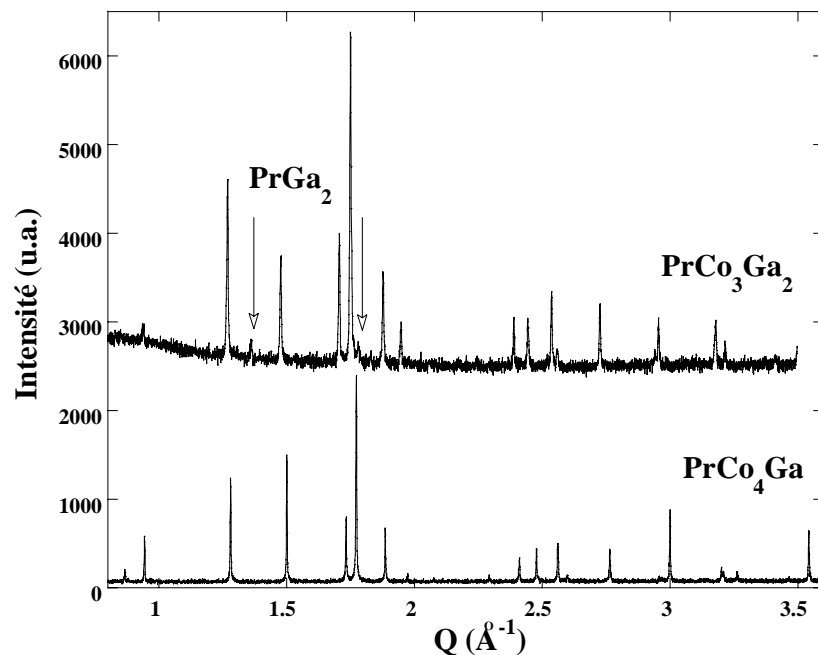


Figure 2.6. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_3Ga_2$. Les flèches indiquent les pics de Bragg appartenant à la phase $PrGa_2$.

On observe une forte ressemblance entre les intensités des pics de Bragg de deux diagrammes de diffraction X mais aussi la présence de pics supplémentaires dans le diagramme de $PrCo_3Ga_2$, pouvant indiquer l'existence d'une impureté de $PrGa_2$ en faible quantité. Nous n'avons pas retrouvé les trois pics de Bragg très intenses qui pourraient valider la structure type YCo_3Ga_2 (voire figure 2.5). Nous avons alors une première indication sur la structure cristallographique qui peut être celle de $CaCu_5$, si les pics supplémentaires appartiennent à $PrGa_2$. Cependant, seules des analyses par MEB permettent de conclure quant au type de phases en présence (figure 2.7).

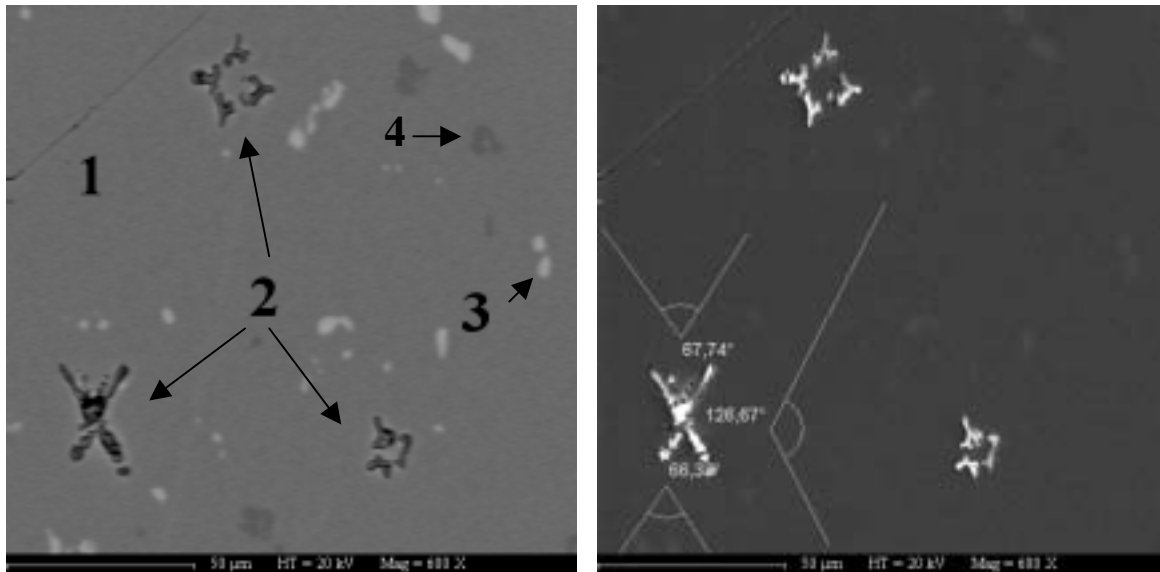


Figure 2.7. Image de contraste chimique obtenue en électrons rétrodiffusés (gauche) et image de morphologie réalisée en électrons secondaires (droite) de $PrCo_3Ga_2$. Sur l'image de gauche sont identifiées les différentes phases présentes numérotées de 1 à 4. L'image en morphologie indique les angles formés entre les bras de la dendrite.

On observe la présence de quatre phases coexistantes, numérotées de 1 à 4. La phase majoritaire 1 possède la stœchiométrie recherchée $PrCo_3Ga_2$. La phase 2 se manifeste sous la forme de dendrites dont les angles sont indiqués dans l'image réalisée en électrons secondaires (figure 2.7 à droite).

La formation des dendrites est intimement liée à la période de solidification du produit. Nous rappelons que la synthèse de nos échantillons produit des polycristaux. Lors de la cristallisation, la vitesse de refroidissement pourrait favoriser l'apparition macroscopique d'une phase organisée avec une symétrie bien déterminée. La symétrie des dendrites est hexagonale (prenant en compte une erreur sur l'estimation des angles de plusieurs degrés). La composition chimique de la dendrite est difficile à évaluer car sa taille est faible par rapport au volume sondé par des électrons du faisceau incident. Une image plus détaillée d'une dendrite se trouve figure 2.8.

La phase 3 contient des éléments lourds car l'image de microscopie en électrons rétrodiffusés montre une surface plus claire. La composition chimique de la phase « lourde » (3) est celle de $PrGa_2$. Cette phase ne représente que 2% de la surface étudiée. La phase plus légère (4) correspond à une composition $Pr_{0,7}Co_{3,3}Ga_2$, qui est très proche de la stœchiométrie de la matrice $PrCo_3Ga_2$. Elle est plus légère, car nous observons notamment sur l'image en électrons rétrodiffusés des surfaces plus sombres que la matrice.

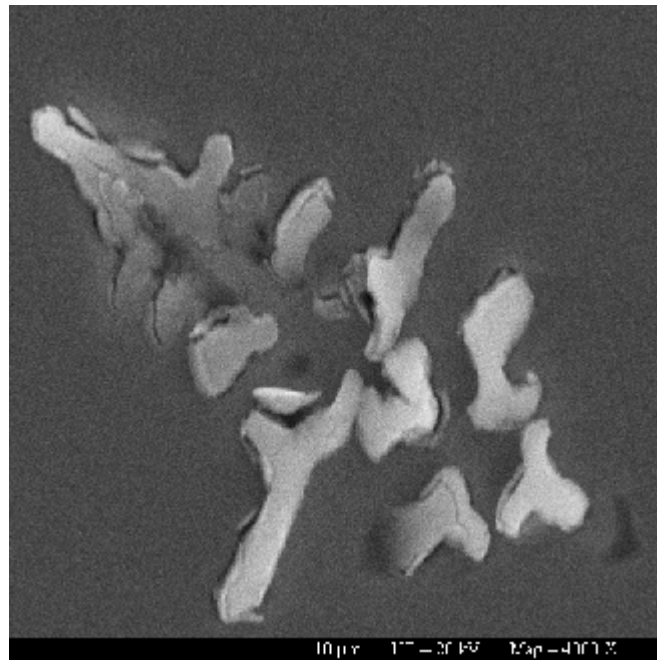


Figure 2.8. Image détaillée d'un dendrite retrouvé dans le composé $PrCo_3Ga_2$.

Nous proposons un pourcentage relatif à la surface étudiée en prenant en compte une erreur de 1%. Il y a 96% de la matrice majoritaire $PrCo_3Ga_2$ et 4% des phases parasites. Parmi les impuretés remarquées, on a repéré 2% de $PrGa_2$. Nous devons tenir compte que les analyses par MEB donnent une mesure de l'objet en "surface". Donc, l'estimation du pourcentage des phases se fait à partir de la surface balayée, ce qui peut introduire une erreur importante. Nos investigations par MEB confirment la présence de la phase $PrGa_2$ dans le composé $PrCo_3Ga_2$, dont l'existence a été soupçonnée lors des expériences de diffraction des rayons X.

La dernière confirmation de la structure du composé $PrCo_3Ga_2$ est réalisée par la diffraction des neutrons. Le diagramme de diffraction neutronique de $PrCo_3Ga_2$, enregistré sur l'instrument D1B (ILL), est présenté dans la figure 2.9.

A température ambiante, cette phase ne présente pas d'ordre magnétique. Donc le diagramme de diffraction neutronique comprend seulement les pics de Bragg nucléaires. Cela nous permet de déterminer la structure cristallographique avec précision. Toutes tentatives d'affinements de ces données de diffraction neutronique, en utilisant les modèles des structures proposés dans les références [FRE85, SCH94, ROU97], ont montré un désaccord

important avec les mesures expérimentales. Par contre, l'analyse de Rietveld confirme que le composé $PrCo_3Ga_2$ cristallise selon une structure de type $CaCu_5$ ainsi que l'existence de la phase $PrGa_2$ dans une proportion de 4%. En conséquence, le résultat de diffraction neutronique est en très bon accord avec les mesures effectuées par diffraction des rayons X et par MEB.

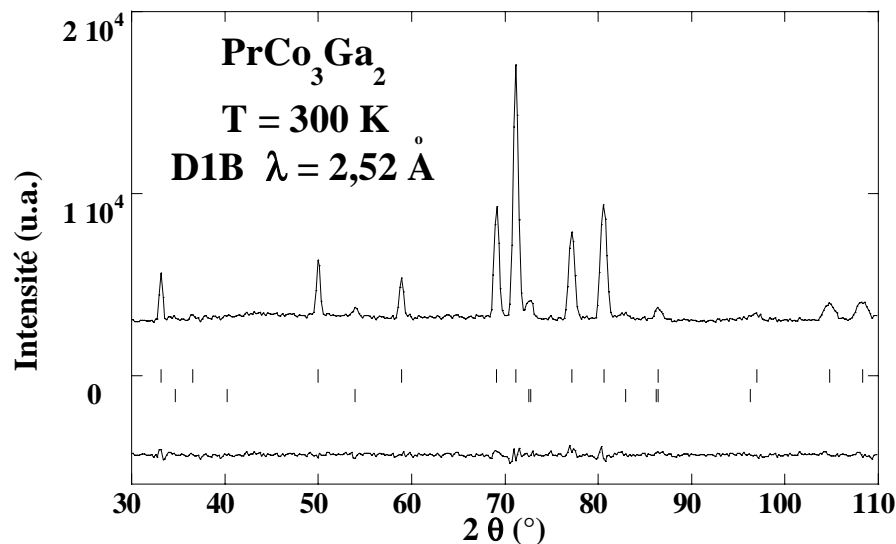


Figure 2.9. Diagramme de diffraction neutronique du composé $PrCo_3Ga_2$ enregistré à 300 K, en dessus de la température d'ordre magnétique. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire des phases $PrCo_3Ga_2$ (en haut) et $PrGa_2$ (en bas). La différence entre diagramme mesuré et celui calculé est tracée en bas de la figure.

Cette méthode permet aussi de localiser les atomes de gallium à l'intérieur de cette structure. En substituant du gallium au cobalt, il existe deux sites disponibles pour les atomes de gallium : 2c et 3g. Les analyses de Rietveld ont démontré une occupation préférentielle du gallium dans la position 3g. Les explications possibles de la localisation préférentielle des atomes de gallium seront discutées plus en détail lors de l'étude des phases RCo_4Ga .

En conclusion, il existe une impureté $PrGa_2$ mise en évidence pas les mesures de MEB. Cette analyse confirme que **le composé $PrCo_3Ga_2$ cristallise encore dans la structure type $CaCu_5$** . Ce résultat est aussi conforté par l'étude par diffraction neutronique. Le traitement thermique défavorise la phase parasite dans la mesure où les intensités des pics de Bragg appartenant à cette impureté diminuent après le recuit.

- **Les phases $PrCo_{5-x}Ga_x$ avec $x = 3$ ($PrCo_2Ga_3$)**

Nous avons conclu quant à la structure cristalline de $PrCo_3Ga_2$ et nous poursuivons notre étude avec la substitution de trois atomes de Ga au Co dans la stoechiométrie 1-5. Mais, les résultats des diffractions des rayons X montrent la présence des nombreux pics de Bragg parmi lesquels nous avons trouvé la phase recherchée $CaCu_5$, mais aussi d'autres phases comme $PrCo_2$ et $PrCo_3$. Même après un recuit à 900 °C pendant 7 jours, le diagramme de diffraction des rayons X ne présente pas de changements notables. Ce composé reste donc polyphasé même après recuit. Nous concluons que la limite de solubilité du gallium dans les phases $PrCo_{5-x}Ga_x$, cristallisant encore dans la structure type $CaCu_5$ est de deux atomes par formule unitaire, valeur plus grande que celle obtenue dans le cas de composés $PrCo_{5-x}Al_x$.

Nos résultats montrent des différences significatives dans les limites de solubilité des éléments substituants dans les phases $RCo_{5-x}M_x$ ($x = 1$ pour l'aluminium et $x = 2$ pour le gallium) adoptant la structure $CaCu_5$. Nous rappelons que le taux maximal d'élément substituant tel que le bore dans les mêmes phases, est de deux atomes par formule unitaire. Mais la substitution du bore au cobalt dans RCo_5 change la structure cristallographique par une occupation préférentielle des atomes de bore pour le site 2c. Ces trois éléments substituants appartiennent au même groupe du système périodique des éléments. Ces différences importantes de limite de solubilité de ces éléments isoélectroniques semblent s'expliquer d'une part, par la taille très variée des atomes impliqués et d'autre part, par des effets d'enthalpie. La complexité de ce problème rend difficile une possible explication concernant ces différences de limites de solubilité et donc, reste en dehors de notre travail. La figure 2.10 résume nos résultats concernant la limite de solubilité des différents éléments substituants dans les phases $RCo_{5-x}M_x$ ainsi que les structures cristallines correspondantes.

En conclusion, la substitution de Al dans les phases $RCo_{5-x}Al_x$ forme des échantillons monophasés pour $x \leq 1$ atome de Al par formule unitaire. Une quantité supérieure à un atome d'aluminium par formule induit la décomposition du composé en plusieurs phases. Ce résultat n'est pas valable dans le cas des phases $RCo_{5-x}Ga_x$ où une substitution de $x = 2$ atomes de gallium par formule unitaire forme encore des échantillons adoptant la structure-type $CaCu_5$. Dans la suite de ce mémoire, nos efforts seront concentrés sur les compositions RCo_4Al et RCo_4Ga .

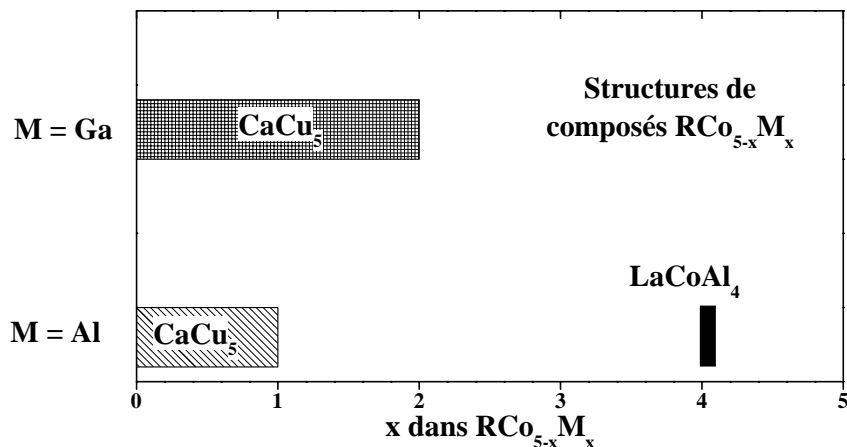


Figure 2.10. Différentes structures stabilisées pour les phases $RCo_{5-x}M_x$ où $M = Al$ et Ga .

2.3.2 Stabilité de la structure $CaCu_5$

Tous les échantillons étudiés ont été synthétisés selon la méthode de fusion par induction à haute fréquence décrite dans le premier chapitre. Après fusion, les composés ont subi un traitement thermique à 900 °C pendant 7 jours afin d'obtenir une phase cristallographique unique et de supprimer les tensions internes dues à la solidification rapide. Cette température a été choisie afin d'obtenir, après recuit, des composés monophasés et présentant la structure $CaCu_5$.

Les composés RCo_5 contenant des éléments de terre rare lourds sont métastables à la température ambiante : ils tendent à se décomposer en un alliage plus riche en cobalt (R_2Co_{17}) et un autre plus pauvre (R_2Co_7) [BRO72]. Ce phénomène est connu sous le nom de *décomposition eutectique*. Un tel exemple se trouve dans la figure 2.11, présentant la partie riche en cobalt du diagramme binaire Gd-Co [BUS77]. Pour une stœchiométrie 1-5, on observe l'apparition de la décomposition eutectique à la température de 775 °C. A notre connaissance, aucun diagramme ternaire terre rare (yttrium)-cobalt-aluminium (gallium) n'a été proposé dans la littérature à ce jour. En revanche, de nombreuses études sur les diagrammes binaires terre rare-cobalt ont été publiées [BUS69, BUS71]. Différentes études ont été menées afin de déterminer les influences de la substitution de différents éléments au cobalt sur le domaine d'existence de la phase $CaCu_5$ [BUS74, CHU82, CHU85a,b].

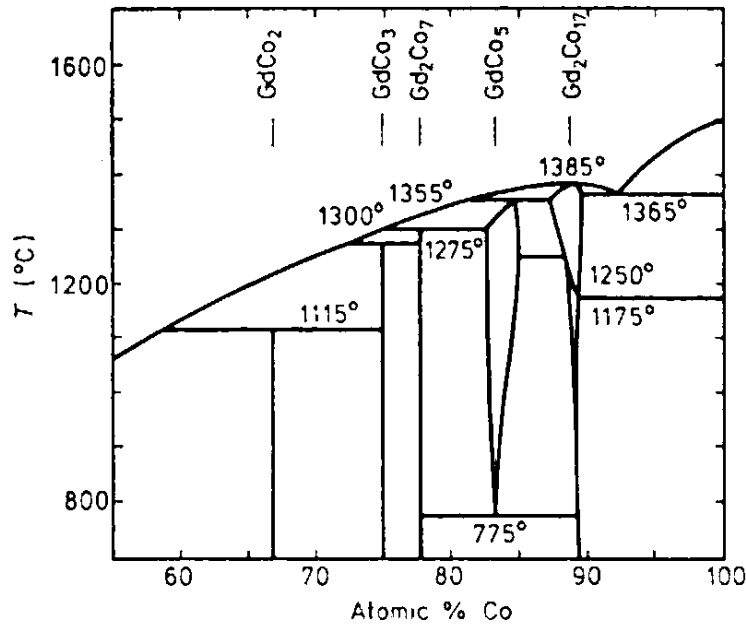


Figure 2.11. La partie riche en cobalt du diagramme binaire Gd - Co [BUS77].

Certains éléments de substitution en faibles quantités tels que l'aluminium ou le gallium, tendent à diminuer la température de décomposition eutectique [BUS74]. Une étude sur la décomposition des phases $GdCo_{5-x}Al_x$ et $GdCo_{5-x}Ga_x$ lors des traitement thermique dans la région de température 650-850 °C, a démontré que la substitution du gallium au cobalt augmente fortement la stabilité de la phase $CaCu_5$ [CHU85]. Le composé $GdCo_4Ga$ présente une température de décomposition eutectique inférieur à 650 °C. Par contre, la substitution de l'aluminium au cobalt a moins d'influence sur la stabilité de la phase $CaCu_5$.

Tenant compte de ces résultats et essayant en même temps d'éviter la région thermique de décomposition, nous avons donc choisi une température de traitement thermique de 900 °C pour les phases RCo_4Al et RCo_4Ga étudiées.

Après la fusion et le traitement thermique, la première opération est l'identification des phases présentes à l'intérieur de nos échantillons grâce à une étude de diffraction des rayons X. Les pics non-indexés dans le groupe d'espace P6/mmm du diagramme de diffraction X correspondent aux impuretés. Nos résultats montrent que les composés pseudo-binaires de type RCo_4Al et RCo_4Ga ($R = Y, Ce-Er$) gardent la même structure cristalline hexagonale $CaCu_5$ et le même groupe d'espace P6/mmm que les composés de départ. La substitution du gallium au cobalt montre la présence d'un composé monophasé et ceci quel que soit l'élément de terre rare étudié. Par contre, les échantillons de type RCo_4Al ne sont monophasés que pour

les éléments $R = Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb$ et Dy . Les diagrammes de diffraction des rayons X de $HoCo_4Al$ et $ErCo_4Al$ présentent des pics supplémentaires, non-indexés dans le groupe d'espace $P6/mmm$. Ces diagrammes présentent des similitudes qui nous permettent de conclure sur l'existence des mêmes impuretés dans les deux échantillons. La comparaison de nos résultats de diffraction des rayons X avec des diagrammes répertoriés dans des bases de données (fiches JCPDS-ICDD) nous conduit à la détermination des deux phases majeures dans ces deux échantillons : une première phase correspondant à la structure recherchée ($CaCu_5$) et une autre qui a la stœchiométrie $R_2(Co,M)_7$. La figure 2.12 présente le diagramme de diffraction des rayons X de $ErCo_4Al$ indiquant la coexistence de deux type de pics de Bragg appartenant aux deux phases détectables par cette méthode : $R(Co,M)_5$ et $R_2(Co,M)_7$.

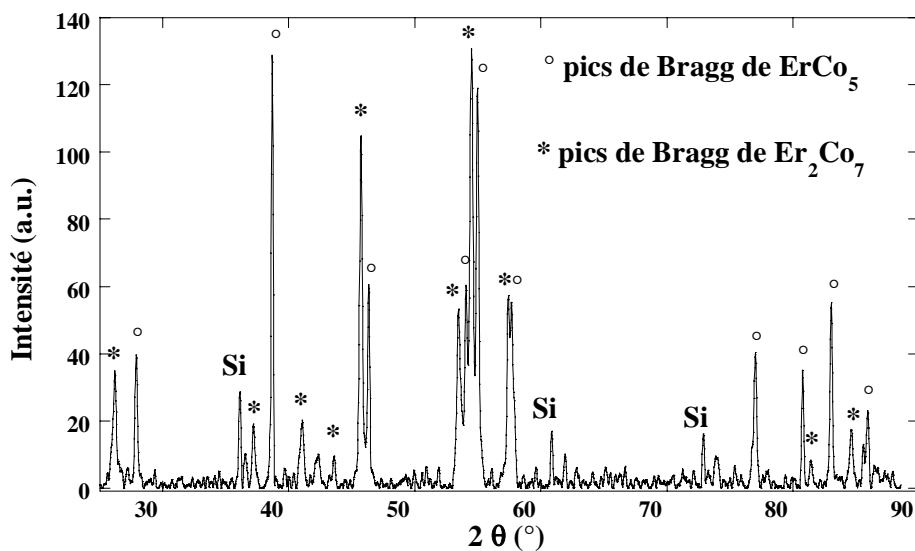


Figure 2.12. Diagramme de diffraction des rayons X de $ErCo_4Al$ présentant la présence de deux type de pics de Bragg liés aux phases 1-5 et 2-7. Le silicium a été ajouté en tant que standard interne lors des mesures de diffraction des rayons X.

Signalons que dans ce diagramme, il existe également des pics de Bragg appartenant au silicium utilisé en tant que standard interne lors des expériences de diffraction des rayons X (cf. chapitre 1). Afin de vérifier nos résultats de diffraction des rayons X, nous avons mené une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) sur le composé $HoCo_4Al$. Cette analyse nous a permis de remarquer la coexistence de trois phases distinctes. Une étude quantitative par microanalyse X nous a fourni la composition massique moyenne de ces trois phases (voir tableau 2.3).

| <i>Phase</i> | <i>Ho %</i> | <i>Co %</i> | <i>Al %</i> | <i>Formule</i> |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------|
| <i>Matrice</i> | 17 (1) | 67 (1) | 16 (1) | $HoCo_{4,04}Al_{0,96}$ |
| <i>Lourde (grise)</i> | 22 (1) | 67 (1) | 11 (1) | $Ho_2(Co_{0,86}Al_{0,14})_7$ |
| <i>Légère (noire)</i> | 2 (1) | 52 (1) | 46 (1) | $Co_{1,04}Al_{0,92}$ |

Tableau 2.3. Résultats de microanalyse X pour le composé $HoCo_4Al$.

La matrice correspond approximativement au composé recherché $HoCo_4Al$ qui est en proportion majoritaire, la phase lourde est constituée de $Ho_2(Co_{0,86}Al_{0,14})_7$ qui est une phase dérivée du composé Ho_2Co_7 , la phase légère correspond au composé $Co_{1,04}Al_{0,92}$ ($CoAl$). Une image par microscopie électronique est présente dans la figure 2.13.

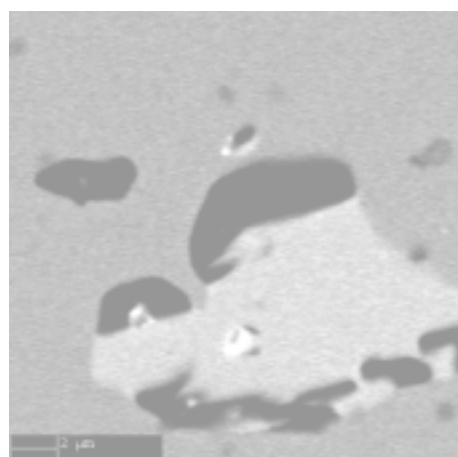


Figure 2.13. Image de microscopie électronique à balayage du composé $HoCo_4Al$.

Les résultats obtenus par MEB sur l'échantillon $HoCo_4Al$ confirment les analyses de diffraction des rayons X qui ont démontré la présence de la phase d'impureté avec une stoechiométrie 2-7 (phase grise). L'étude réalisée par MEB prouve l'existence d'une autre phase d'impureté, $CoAl$, en quantité très faible (phase noire). Cette phase n'a pas été détectée par diffraction des rayons X en raison de sa faible quantité. Nous avons effectué aussi des analyses par MEB sur le composé $HoCo_4Ga$. Après cette étude, le composé $HoCo_4Ga$ s'est avéré être monophasé.

Tenant compte de la similitude entre les diagrammes de diffraction des rayons X des composés $HoCo_4Al$ et $ErCo_4Al$, nous concluons que ces échantillons forment les mêmes phases : une phase de type $CaCu_5$, une autre ayant la composition $R_2(Co,Al)_7$ et une phase $CoAl$ en faible quantité. Les résultats de diffraction des rayons X et de MEB ont mis en évidence que les composés $HoCo_4Al$ et $ErCo_4Al$ sont polyphasés même après un traitement

thermique. La température de recuit de 900 °C ne favorise pas la formation d'une phase unique adoptant la structure $CaCu_5$. Ainsi, la région de stabilité la phase $CaCu_5$ se trouve réduite pour les éléments de terre rare lourds. Le même effet a été rapporté pour les composés RCo_5 [BUS72, BUS74]. Une comparaison entre les limites de la région de stabilité $CaCu_5$ des composés RCo_5 et RCo_4Al est présentée dans la figure 2.14.

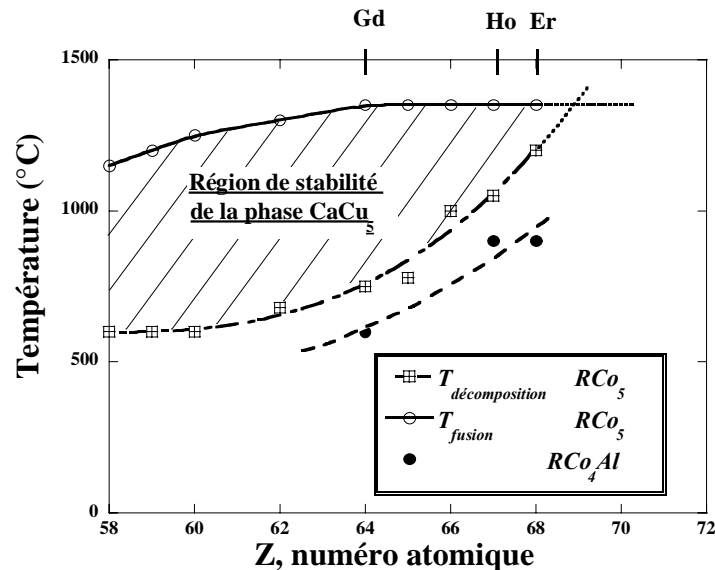


Figure 2.14. Régions de stabilité de la phase $CaCu_5$ pour les composés RCo_5 et RCo_4Al . La courbe pointillée représente un guide pour les yeux de la limite de stabilité des composés de type RCo_4Al .

Nous remarquons que la zone de stabilité de cette phase est assez large pour les éléments de terre rare légers et devient très limitée pour les éléments de terre rare lourds. Cela est dû à l'augmentation brusque de la température de décomposition eutectique pour les phases contenant des éléments de terre rare lourds. Buschow a suggéré que le renforcement de cette température est probablement relié à la déviation de la stœchiométrie observée dans les phases RCo_5 avec des éléments de terre rare lourds [BUS72]. Concernant les phases RCo_4Al , nous avons schématisé trois points appartenant à $GdCo_4Al$ [CHU85b], $HoCo_4Al$ et $ErCo_4Al$ (nos résultats). On remarque que, par rapport aux composés analogues RCo_5 , la température limitant la région de stabilité de la phase $CaCu_5$ a diminué de plus de 100 °C. Donc, la substitution d'un atome de Co par un atome de Al augmente la zone de stabilité de la phase $CaCu_5$. La substitution de gallium au cobalt induit le même effet sur la stabilité de cette phase. De plus, tous les composés RCo_4Ga étudiés ($R = Y, Ce-Er$) sont monophasés après un traitement thermique à 900 °C pendant une semaine. Cela indique la forte réduction de la température limitant la région de stabilité de la phase $CaCu_5$, pour tous les composés étudiés.

Par rapport à la substitution d'aluminium au cobalt dans les phase 1-5, celle du gallium au cobalt augmente plus sensiblement la région de stabilité de la phase $CaCu_5$. Raynor [RAY77] a montré que le rapport des rayons atomiques des deux types d'éléments constitutants, ainsi que leur électronégativité, peuvent affecter la stabilité des phases binaires RCO_5 . Tenant compte que notre étude s'intéresse aux composés pseudo-binaires RCO_4Ga et RCO_4Al , ce type d'argumentation devient plus compliquée que celle présentée par Raynor. Etant donné que l'aluminium et le gallium ont les mêmes valeurs d'électronégativité, seule la différence de taille atomique entre ces deux atomes pourrait nous apporter une explication possible aux effets sensiblement différents sur la stabilité de la phase $CaCu_5$. Récemment, Ameen *et. al.* [AME02] ont proposé que la formation des phases $CaCu_5$ pour les éléments de terre rare lourds est empêchée par l'augmentation de l'énergie associée à la compression des liaisons 3g-3g, 2c-3g et 1a-3g. Une autre origine possible peut être liée à une localisation de Al et Ga différente dans la structure $CaCu_5$. Cela motive donc la détermination structurale des localisations de ces atomes substituants, qui sera traitée dans une partie suivante de ce chapitre. Cependant, une étude complète des domaines de stabilité des phases RCO_4Ga et RCO_4Al nécessite une analyse systématique de divers conditions expérimentales : température de recuit et/ou trempes. C'est en dehors du cadre de cette thèse, dont la motivation principale est l'étude de l'effet de la substitution de Al et de Ga au Co sur les propriétés physiques tant structurales que magnétiques de phases RCO_4Ga et RCO_4Al .

En conclusion, la présence des éléments substituants tels que l'aluminium ou le gallium augmente le domaine de stabilité de la phase $CaCu_5$, mais l'effet du gallium est beaucoup plus remarquable.

2.4 Paramètres structuraux des phases RCO_4Ga et RCO_4Al

Cette partie concerne l'influence sur les paramètres structuraux de la substitution du cobalt par un autre atome tel que l'aluminium ou le gallium. Le traitement des données de diffraction des rayons X permet d'accéder aux paramètres de maille à la température ambiante. Les caractéristiques structurales telles que les paramètres de maille et le rapport c/a de RCO_4Ga et RCO_4Al ainsi que RCO_5 , avec $R = Y, Ce-Er$ sont regroupées dans le tableau 2.4. Les valeurs des paramètres de maille des composés RCO_5 sont indiquées pour comparaison, elles sont issues de la référence [BUR90].

| Composé | a (Å) | c (Å) | Volume de la maille (Å ³) | c/a |
|--------------|-----------|-----------|---------------------------------------|-------|
| YCo_5 | 4,928 | 3,992 | 83,95 | 0,810 |
| YCo_4Ga | 4,999 (2) | 4,016 (2) | 86,92 (1) | 0,803 |
| YCo_4Al | 4,998 (1) | 4,026 (1) | 87,09 (1) | 0,805 |
| $CeCo_5$ | 4,922 | 4,026 | 84,47 | 0,818 |
| $CeCo_4Ga$ | 4,972(1) | 4,077(1) | 87,30 (1) | 0,820 |
| $CeCo_4Al$ | 4,963(2) | 4,093(2) | 87,34 (1) | 0,825 |
| $PrCo_5$ | 5,024 | 3,988 | 87,28 | 0,794 |
| $PrCo_4Ga$ | 5,081 (2) | 4,028 (2) | 90,07 (2) | 0,794 |
| $PrCo_4Al$ | 5,075 (2) | 4,043 (2) | 90,22 (2) | 0,796 |
| $NdCo_5$ | 5,024 | 3,979 | 86,97 | 0,792 |
| $NdCo_4Ga$ | 5,072 (1) | 4,023 (1) | 89,62 (1) | 0,793 |
| $NdCo_4Al$ | 5,073 (1) | 4,036 (1) | 89,95 (1) | 0,795 |
| $GdCo_5$ | 4,940 | 3,970 | 83,90 | 0,803 |
| $GdCo_4Ga$ | 5,016 (1) | 4,008 (1) | 87,35 (1) | 0,799 |
| $GdCo_4Al$ | 5,013 (1) | 4,017 (1) | 87,44 (1) | 0,801 |
| $TbCo_5$ | 4,946 | 3,980 | 84,31 | 0,805 |
| $TbCo_4Ga$ | 4,980 (1) | 3,990 (1) | 85,70 (1) | 0,801 |
| $TbCo_4Al$ | 4,973 (1) | 4,000 (1) | 85,69 (1) | 0,804 |
| $DyCo_5$ | 4,926 | 3,988 | 83,81 | 0,809 |
| $DyCo_4Ga$ | 4,995 (1) | 4,017 (1) | 86,78 (1) | 0,804 |
| $DyCo_4Al$ | 4,990 (1) | 4,028 (1) | 86,87 (1) | 0,807 |
| $HoCo_5$ | 4,911 | 3,993 | 83,40 | 0,813 |
| $HoCo_4Ga$ | 4,966 (1) | 4,005 (1) | 85,55 (1) | 0,806 |
| $HoCo_4Al^*$ | 4,948 (4) | 4,009 (4) | 85,00 (1) | 0,810 |
| $ErCo_5$ | 4,870 | 4,002 | 82,19 | 0,821 |
| $ErCo_4Ga$ | 4,963 (1) | 4,024 (1) | 85,84 (1) | 0,811 |
| $ErCo_4Al^*$ | 4,938 (4) | 4,039 (3) | 85,29 (1) | 0,818 |

Tableau 2.4. Caractéristiques structurales des composés RCo_5 , RCo_4Ga et RCo_4Al avec $R = Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$. Les deux composés marqués d'un astérisque n'étaient pas monophasés.

Afin de classer les différents éléments de terre rare ainsi que l'yttrium, nous avons utilisé les rayons métalliques en coordinence 12. Ces valeurs ont été prises dans la référence [TEA68]. La figure 2.15 présente l'évolution des paramètres de maille des composés RCo_5 , RCo_4Ga et RCo_4Al en fonction du rayon métallique de l'élément R. Les paramètres de maille des différents composés sont reliés de manière à mettre en évidence leurs allures ressemblantes. Les éléments R sont indiqués en haut des figures.

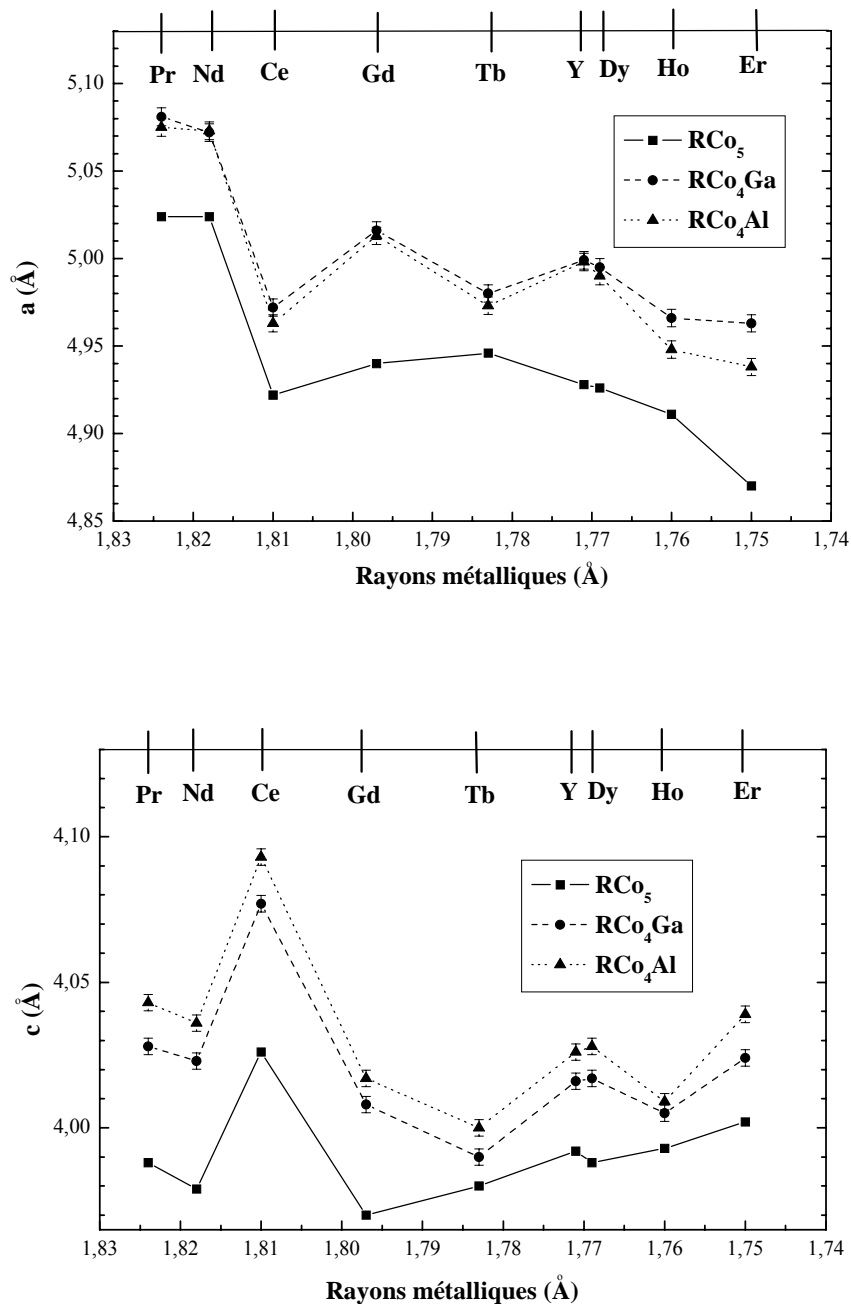


Figure 2.15. Variation des paramètres de maille a (en haut) et c (en bas) des composés RCo_5 , RCo_4Ga et RCo_4Al en fonction du rayon métallique de l'élément R .

Nous remarquons que l'yttrium a un rayon métallique relativement petit, comparable à celui des éléments de terre rare lourds (le Tb et le Dy).

Comme le démontre la figure 2.15, le paramètre a diminue conformément à la contraction des lanthanides, quelle que soit la famille de composés étudiée. Quant au paramètre c , il varie très peu en fonction de la nature de l'élément de terre rare. Une valeur

particulièrement petite du paramètre a est observée pour les composés contenant du cérium, contrairement au paramètre c qui montre des valeurs supérieures à celles des autres composés.

Dans les familles de composés RCo₄Al et RCo₄Ga, les paramètres de maille a et c sont toujours supérieurs à ceux des phases RCo₅. L'augmentation des paramètres de maille après substitution peut être expliquée en termes de taille atomique des éléments substitués au cobalt. Dans un environnement riche en cobalt, la série des rayons atomiques de ces éléments est la suivante : R (Al) = 1,43 Å > R (Ga) = 1,35 Å > R (Co) = 1,25 Å [TEA68]. Nous observons que le paramètre a des séries RCo₄Al et RCo₄Ga est, en outre, du même ordre de grandeur. Au contraire, le paramètre c de la série RCo₄Al est toujours supérieur à celui de la famille RCo₄Ga. Enfin, la substitution d'un atome d'aluminium ou de gallium au cobalt dans les phases RCo₅ induit une augmentation des paramètres de maille, ainsi que du volume (tableau 2.4).

Les évolutions des paramètres de maille de nos phases RCo₄M sont analogues à celles des phases de départ RCo₅ (figures 2.15) : une diminution du paramètre a ainsi qu'une évolution peu sensible du paramètre c en fonction de la taille de l'élément R, et ceci, quelle que soit la famille de composés étudiés. Plusieurs interprétations possibles ont été proposées antérieurement pour les phases RT₅, adoptant la structure CaCu₅ [RAY77, PEA80, AME02]. Raynor a suggéré que le paramètre a est influencé par la différence d'électronégativité entre les atomes R et T [RAY77]. Les distances R-T dans le plan de base (a,b) diminuent avec l'augmentation de la différence d'électronégativité entre les atomes R et T. Une autre étude, menée par Pearson, a montré que le paramètre a dépend uniquement de la taille de l'atome R, contrairement au paramètre c qui varie très peu [PEA80]. Cette étude indique la forte influence des chaînes R-T dans le plan de base (a,b) sur les dimensions de la maille cristalline. Au contraire, les chaînes T-T dans le plan intermédiaire $z = 1/2$ ne sont pas responsables de la valeur du paramètre a . L'explication de Pearson est basée sur l'incompressibilité des liaisons R-T dans le plan de base due aux interactions entre les couches d des atomes R et T. Récemment, Ameen et al. [AME02] ont démontré qu'un recouvrement constant de couches d des éléments R et T détermine la contraction du paramètre a avec le rayon atomique de l'élément R. Donc, il existe plusieurs origines physiques possibles qui expliquent les variations des paramètres de maille des phases RT₅ avec la taille de l'élément R. L'évolution des paramètres a et c étant la même dans les phases RCo₄M et RCo₅, les hypothèses proposées pour expliquer le comportement des composés RT₅ sont transposables pour les

phases substituées. Mais, quelles que soient les origines physiques de ce phénomène, le volume de la maille des phases RCo_4M et RCO_5 diminue avec la taille de l'élément R, conformément à la contraction des lanthanides.

La dernière information accessible est l'évolution du rapport c/a après la substitution. Cette caractéristique indique si la variation relative de la maille se fait plutôt suivant la direction de l'axe c (c/a augmente) ou alors suivant le plan (a,b) (c/a diminue). L'évolution du rapport c/a pour les composés RCo_4Al et RCo_4Ga ainsi que RCO_5 est présentée dans la figure 2.16.

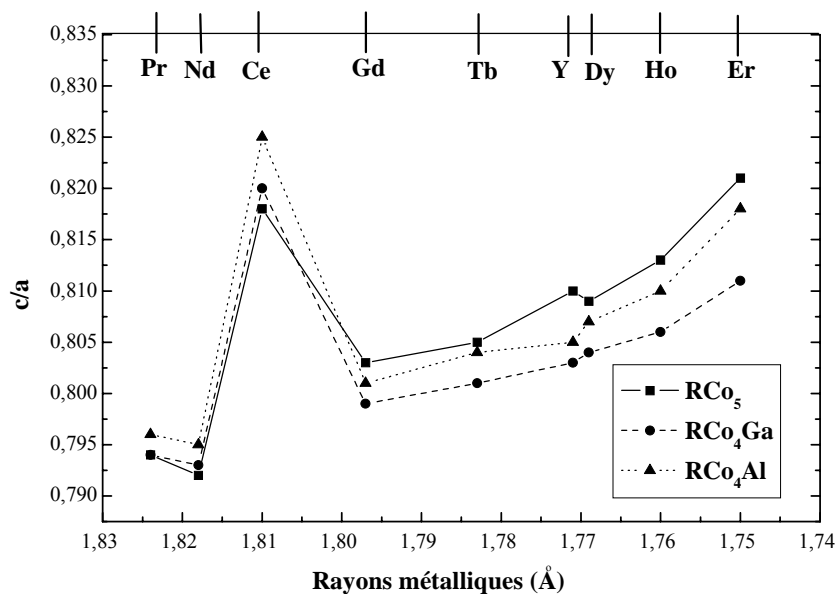


Figure 2.16. Variation du rapport c/a en fonction du rayon atomique de l'élément R.

Comme le montre la figure 2.16, le rapport c/a varie d'une manière identique dans le cas de composés avec des éléments de terre rare lourds ou l'yttrium. Dans ce cas, les valeurs du rapport c/a diminuent lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, la réduction étant plus prononcée pour les composés RCO_4Ga . Cela indique donc, une plus forte expansion de la maille dans le plan de base (a,b) pour les phases substituées contenant des éléments de terre rare lourds, et cela, quel que soit l'élément substituant.

Dans le cas des composés avec $R = \text{Pr}$ et Nd , le rapport c/a présente des variations inverses à ce qui est observé pour les éléments de terre rare lourds. Ce rapport augmente lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, en particulier pour les composés de

type RCo_4Al avec $R = Ce$ et Nd . Cela indique une déformation plus prononcée de la maille lors de la substitution selon l'axe c de la structure hexagonale. Les phases contenant du praséodyme montrent un rapport c/a invariant pour $PrCo_4Ga$ et une augmentation pour $PrCo_4Al$.

Comme nous l'avons constaté pour les composés contenant du cérium, le paramètre a est inférieur à celui des autres composés contrairement au paramètre c , qui présente des valeurs supérieures aux autres phases. Cette anomalie a déjà été rapportée dans la phase $CeCo_5$ [VEL68, NOR90], elle se traduit par un rapport c/a notablement supérieur aux autres composés (figure 2.16). D'autres particularités s'observent également dans les propriétés magnétiques, mais cela sera discuté en détails au chapitre 6, consacré aux phases contenant du cérium.

En conclusion, le volume de la maille et les paramètres de maille de composés RCo_4Al et RCo_4Ga augmentent par rapport aux composés RCo_5 . Il est à noter que le volume diminue avec le numéro atomique de l'élément R , conformément à la contraction des lanthanides. Plus le numéro atomique de l'élément de terre rare augmente, plus le volume du composé diminue. Pour les composés substitués, le paramètre c varie peu avec la nature de l'élément de terre rare, par contre le paramètre a augmente avec le rayon atomique de l'élément R . De plus, la variation du rapport c/a indique une déformation plus marquée de la maille dans le plan (a,b) pour les phases RCo_4Ga et RCo_4Al avec des éléments de terre rare lourds ou l'yttrium. En revanche, la maille cristalline augmente principalement selon l'axe c dans le cas des composés RCo_4Ga et RCo_4Al avec $R = Ce, Nd$ et Pr .

2.5 Caractéristiques magnétiques des phases RCo_4Ga et RCo_4Al

Les propriétés d'un matériau magnétique peuvent être décomposées en deux catégories : celles intrinsèques et celle extrinsèques. Rappelons qu'en ce qui nous concerne, seules les propriétés intrinsèques seront abordées lors de notre étude. Les propriétés intrinsèques dépendent de la structure cristalline et de la composition chimique : il s'agit de la température de Curie, de l'aimantation à saturation, de l'anisotropie magnétocristalline.

Cette partie est consacrée à analyser la façon dont la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt modifie les propriétés magnétiques.

2.5.1 Température de Curie

Avant tout, signalons que, comme dans la plupart des intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition, nous avons observé, dans les composés RCo_4Al et RCo_4Ga , un couplage de type ferromagnétique dans le cas des éléments de terre rare légers (Ce, Pr et Nd) et de l'yttrium, et un couplage de type ferrimagnétique dans le cas des éléments de terre rare lourds (Gd, Tb, Dy, Ho et Er). Afin de classer les éléments de terre rare du point de vue de leurs propriétés magnétiques, nous utilisons ici le facteur de de Gennes (G_J). Ce facteur est défini par :

$$G_J = (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (2.1)$$

où $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ est le facteur de Landé.

Les principales caractéristiques magnétiques des ions libres R^{3+} correspondant aux éléments de terre rare étudiés sont résumées dans le tableau 2.5.

| R^{3+} | L | S | J | g_J | G_J | $m_{\text{eff}} (\mu_B)$ |
|-----------|---|-----|------|-------|-------|--------------------------|
| Ce^{3+} | 3 | 1/2 | 5/2 | 6/7 | 0,18 | 2,54 |
| Pr^{3+} | 5 | 1 | 4 | 4/5 | 0,80 | 3,58 |
| Nd^{3+} | 6 | 3/2 | 9/2 | 8/11 | 1,84 | 3,62 |
| Gd^{3+} | 0 | 7/2 | 7/2 | 2 | 15,75 | 7,94 |
| Dy^{3+} | 5 | 5/2 | 15/2 | 4/3 | 6,94 | 10,65 |
| Er^{3+} | 6 | 5/2 | 15/2 | 6/5 | 2,55 | 9,58 |
| Tb^{3+} | 3 | 3 | 6 | 3/2 | 10,5 | 9,72 |
| Ho^{3+} | 6 | 2 | 8 | 5/4 | 4,5 | 10,61 |

Tableau 2.5. Rappel des principales caractéristiques magnétiques des ions R^{3+} étudiés.

Le facteur de de Gennes tient compte du moment de spin (S), du moment orbital (L), des éléments considérés, mais aussi de la valeur du moment cinétique total (J). Il permet ainsi de rendre compte du type de couplage mis en jeu : un couplage ferromagnétique avec le cobalt pour les lanthanides légères ($J = (L-S)$) ou un couplage ferrimagnétique avec le cobalt pour les lanthanides lourds ($J = (L+S)$).

Les résultats des mesures de la température d'ordre effectuées sur les composés RCo_4Al et RCo_4Ga sont présentés dans la figure 2.17 en comparaison avec les phases RCo_5 [BUR90]. L'incertitude expérimentale est estimée à ± 5 K.

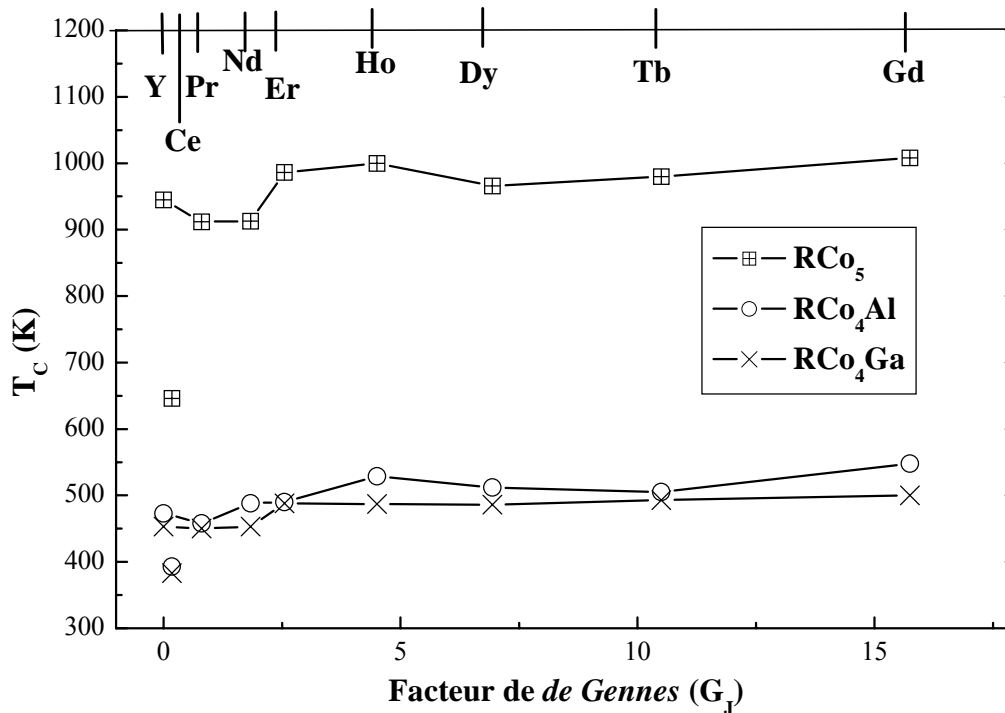


Figure 2.17. Variation des températures d'ordre des composés RCo_5 , RCo_4Al et RCo_4Ga en fonction du facteur de de Gennes de l'ion R^{3+} .

Comme le montre la figure 2.17, le principal effet de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt est la réduction de la température de Curie. En effet, cette substitution induit une chute de la température de Curie d'un facteur deux dans les composés RCo_4Al et RCo_4Ga par rapport aux phases RCo_5 . La diminution de la température de Curie lors du passage de RCo_5 à RCo_4Al et RCo_4Ga est principalement causée par la disparition d'une partie des interactions d'échanges entre les atomes de cobalt lorsque, le cobalt est remplacé par un atome non magnétique. Cette interprétation est soutenue par le fait que le couplage ferromagnétique (ou ferrimagnétique) s'effectue par effet de chaîne. Par conséquent, la suppression de certaines interactions d'échanges (ou "maillons" de la chaîne) est en mesure d'affecter de manière significative la température d'ordre.

Nous constatons aussi que la T_C est quasi invariable en fonction de la nature de l'élément de terre rare dans les séries RCo_4Al , RCo_4Ga et RCo_5 . Cela est valable pour la plupart des composés avec une seule exception. C'est le cas des composés contenant du cérium, dont les températures d'ordre sont extrêmement basses par rapport aux autres composés, mais cette anomalie fera l'objet d'une discussion détaillée dans le chapitre 6.

Les interactions d'échange entre les atomes R-Co sont d'un ordre de grandeur inférieur aux interactions Co-Co. Si les interactions R-Co sont assez importantes pour induire des changements de la T_C d'un élément de terre rare à l'autre, elles expriment les effets dus à la spécificité de l'élément de terre rare. Quant aux interactions d'échange entre les atomes des éléments de terre rare, elles sont souvent négligeables à cause du faible recouvrement orbital des fonctions d'onde $4f$. L'influence de la nature de l'élément de terre rare sur les propriétés magnétiques a été mise en valeur dans les composés RCo_5 [FRA93]. Cette étude montre, notamment, que la température de Curie des composés RCo_5 est peu sensible à la nature de l'élément de terre rare donc, les interactions Co-Co sont dominantes dans la détermination de la température d'ordre. Ce comportement est conservé pour les composés RCo_4Al et RCo_4Ga .

En conclusion, la température de Curie des composés RCo_4Al et RCo_4Ga varie très peu en fonction de la nature de l'élément de terre rare et reste déterminée, au premier ordre, par les interactions d'échange entre les atomes de cobalt.

Une autre explication de la diminution de la T_C lors la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, consiste à se placer dans le modèle du magnétisme itinérant. Elle est basée sur la réduction importante du moment magnétique moyen par atome de cobalt qui reflète la modification de la structure électronique lors de la substitution du gallium ou de l'aluminium au cobalt. Ce point sera l'objet de la discussion ci-dessous. La réduction du moment magnétique de cobalt peut être accompagnée d'une diminution des interactions d'échange Co-Co, et induire la réduction de la température d'ordre.

2.5.2 Aimantation à saturation

Un autre effet attendu de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt est la diminution de l'aimantation. Rappelons que les échantillons étudiés sont ferromagnétiques dans le cas des éléments de terre rare légers, et ferrimagnétiques dans le cas des éléments de terre rare lourds.

Les mesures d'aimantation ont été effectuées à 4 et 300 K. La gamme de champ magnétique étudiée s'étend de 0 à 9 T. Les valeurs d'aimantation à saturation sont déterminées par extrapolation à champ nul des isothermes d'aimantation. Le tableau 2.6 résume les valeurs des aimantations à saturation des composés RCO_5 , RCo_4Al et RCo_4Ga . L'incertitude des mesures peut être évaluée à $\pm 0.1 \mu_B$ par unité formulaire.

| | $M_S (\mu_B/f.u.)$ | | | | | | $M_R (\mu_B)$ | |
|-----------|--------------------|-------|-----------|-------------|-----------|-------------|------------------|--------|
| | RCO_5 | | RCo_4Al | | RCo_4Ga | | R* dans RCo_4M | |
| R | 4 K | 300 K | 4 K | 300 K | 4 K | 300 K | M = Al | M = Ga |
| Y | 8,0 | 7,5 | 4,2 | 3,4 | 4,3 | 3,4 | - | - |
| Ce | 5,7 | 5,5 | 2 | ≈ 0 | 2,2 | ≈ 0 | - | - |
| Pr | 9,9 | 9,0 | 6,2 | 3,7 | 6,5 | 4,0 | 2 | 2,2 |
| Nd | 9,5 | 9,1 | 6,4 | 4,3 | 6,7 | 4,3 | 2,2 | 2,4 |
| Gd | 1,2 | 2,6 | 2,0 | ≈ 0 | 2,1 | ≈ 0 | 6,2 | 6,4 |
| Tb | 0,6 | 1,7 | 4,1 | 0,5 | 4,0 | 0,4 | 8,3 | 8,3 |
| Dy | 0,7 | 3,2 | 4,9 | 0,1 | 4,7 | 0,2 | 9,1 | 9,0 |
| Ho | 1,1 | 4,6 | - | - | 4,8 | 1,8 | - | 9,1 |
| Er | 0,5 | 5,6 | - | - | 2,1 | 2,2 | - | 6,4 |

Tableau 2.6. Valeurs d'aimantation à saturation, M_S , pour les composés RCO_5 [BUR90], RCo_4Al et RCo_4Ga à 4 K et 300 K. *Le moment magnétique de l'ion de terre rare déduit expérimentalement à 4 K dans les phases RCo_4Al et RCo_4Ga après soustraction/addition de la contribution du sous-réseau de cobalt considérée constante et égale à celle de YCo_4Al ou YCo_4Ga .

Lors d'une substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, l'aimantation à saturation diminue brusquement, quel que soit l'élément de terre rare léger (ou l'yttrium). Les effets de cette substitution dans le cas des éléments de terre lourds sont d'une part, le renforcement de M_S à basse température et d'autre part, la réduction de la M_S à température ambiante.

Le cas des composés YCo_4Al et YCo_4Ga est particulièrement intéressant dans la mesure où il permet d'avoir une évaluation quantitative de la contribution du sous-réseau de cobalt à l'aimantation. De plus, la chute de l'aimantation à saturation est accompagnée d'une réduction du moment magnétique moyen du cobalt $\langle \mu_{Co} \rangle$. Celui-ci diminue de $1,7 \mu_B$ dans YCo_5 [BUR90] à $\approx 1,1 \mu_B$ dans YCo_4Al et YCo_4Ga (nos résultats). Une possible explication de la forte réduction du moment magnétique moyen du cobalt est basée sur le modèle du

magnétisme itinérant. Les trois électrons de valence du gallium ou de l'aluminium (Ga : $4s^2 4p^1$ ou Al : $3s^2 3p^1$) sont partiellement transférés dans la sous-bande $3d$ incomplète du cobalt. L'hybridation $p(\text{Ga ou Al})-d(\text{Co})$ est responsable de la réduction du moment magnétique du cobalt comme il a été suggéré dans les références [THA96a, KON93]. Nous émettons, dans la suite de notre discussion, l'hypothèse que le sous-réseau de cobalt garde cette même valeur d'aimantation, quel que soit l'élément de terre rare. Cette hypothèse simplificatrice revient donc à considérer que le magnétisme des atomes d'éléments de terre rare n'induit aucune polarisation sur les atomes de cobalt ou que celle-ci est négligeable. Cette hypothèse sera vérifiée et discutée dans le cadre des mesures de diffraction des neutrons.

La figure 2.18 schématise l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du numéro atomique Z de l'élément de terre rare. L'effet de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt se traduit par une diminution drastique de l'aimantation du sous-réseau de cobalt. Cela conduit à une diminution de l'aimantation à saturation dans le cas des ferromagnétiques et à un renforcement de l'aimantation à basse température pour les ferrimagnétiques.

Nous observons un comportement similaire de M_S , quelle que soit la nature de l'élément substitué au cobalt. Donc, les effets sur les valeurs de l'aimantation à saturation lors d'une substitution de l'aluminium ou de gallium au cobalt sont similaires.

La substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt provoque donc une diminution de l'aimantation des atomes de cobalt. Cela constitue, après la chute de la température de Curie, la seconde manifestation de la diminution des propriétés magnétiques après la substitution.

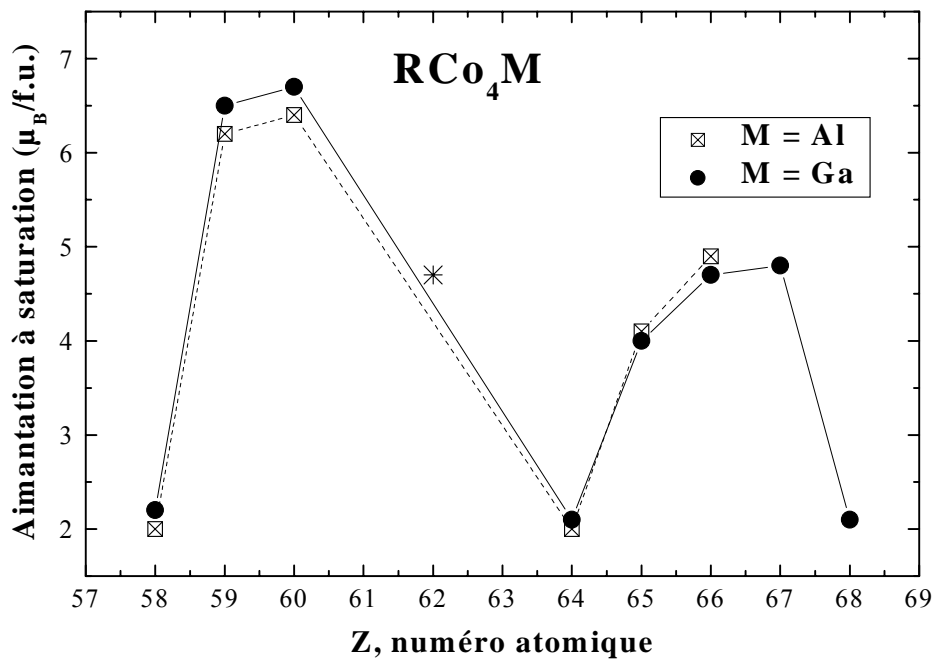


Figure 2.18. Evolutions de l'aimantation à saturation à 4 K des composés RCo_4Al et RCo_4Ga en fonction du numéro atomique, Z . Nous avons aussi représenté la valeur de M_S (*) pour $SmCo_4Al$ prise dans la référence [KON93].

A la suite de ces études à l'échelle macroscopique, nous mènerons une analyse des caractéristiques magnétiques microscopiques des phases RCo_4Al et RCo_4Ga : amplitude et direction des moments magnétiques sur chaque site cristallographique, ainsi que leur variation thermique. Cela est réalisable grâce aux expériences de diffraction des neutrons sur poudre. Naturellement, le problème de l'absorption des neutrons lors de ces mesures a été pris en compte conformément à la référence [HEW79]. A 2 K les valeurs typiques des facteurs d'agitation thermique après correction d'absorption sont d'environ 0,3, 0,45, 0,5 et 0,4 \AA^2 pour l'élément R, Co, Al et Ga, respectivement. A la température ambiante ces facteurs deviennent 0,8, 1, 1,2 et 1 \AA^2 pour l'élément R, Co, Al et Ga, respectivement.

Ensuite pour chaque composé RCo_4Al et RCo_4Ga , nous analyserons aussi l'anisotropie magnétocristalline et, éventuellement, les phénomènes associés (réorientation de spin, processus d'aimantation de premier ordre).

2.6 Les composés YCo_4Al et YCo_4Ga

L'étude de composés à base d'yttrium nous permet de déterminer les propriétés magnétiques du sous-réseau de cobalt car l'yttrium ne présente pas de moment magnétique. Nous ferons, à la suite, l'hypothèse que la substitution d'un élément de terre rare à l'yttrium n'influence pas les caractéristiques magnétiques du sous-réseau de cobalt.

2.6.1 *Etude par diffraction des neutrons*

Afin de déterminer les structures cristallographiques et magnétiques des composés YCo_4Al et YCo_4Ga , nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons à 2 et 300 K sur les instruments D1A et D1B de l'ILL. Ces expériences confirment la stabilisation de la structure $CaCu_5$ et permettent de déterminer le schéma de substitution de l'aluminium ou du gallium sur chacun des sites cristallographiques. Cela est réalisable grâce au contraste favorable des longueurs de diffusion des neutrons (dites longueurs de Fermi) des éléments sondés : $b(Y) = 0,775 \cdot 10^{-12}$ cm ; $b(Co) = 0,249 \cdot 10^{-12}$ cm ; $b(Al) = 0,344 \cdot 10^{-12}$ cm ; $b(Ga) = 0,728 \cdot 10^{-12}$ cm [SEA92]. Le tableau 2.7 résume les résultats des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre enregistrés à 2 et 300 K.

| T (K) | YCo_4Ga | | YCo_4Al | |
|--|------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | 2 | 300 | 2 | 300 |
| λ (Å) | 1,911 | 1,287 | 1,911 | 1,287 |
| Instrument | D1A | D1B | D1A | D1B |
| a (Å) | 4,984(1) | 4,999(1) | 4,982(1) | 4,998(1) |
| c (Å) | 4,011(1) | 4,017(1) | 4,023(1) | 4,026(1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 0,7(1) | 0,7(1) | 1,0(1) | 0,7(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,6(1) | 1,2(1) | 1,5(1) | 1,4(1) |
| Occupation de 2c (%Co) | 88 (2) | | 100 (2) | |
| Occupation de 3g (%Co) | 72 (2) | | 67 (2) | |
| χ^2 | 2,2 | 12,7 | 3,8 | 13,1 |
| $R_{Bragg}(\%); R_{mag}(\%); R_{wp}(\%)$ | 7,0 ; 7,7 ; 18,3 | 9,5 ; 22,3 ; 14 | 5 ; 9,2 ; 12,1 | 8,1 ; 13,2 ; 12 |

Tableau 2.7. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à 2 et 300 K des composés YCo_4Al et YCo_4Ga .

La figure 2.19 représente les diagrammes de diffraction neutronique de YCo_4Al et YCo_4Ga enregistrés à $T = 2$ K sur l'instrument D1A ainsi que l'ajustement correspondant.

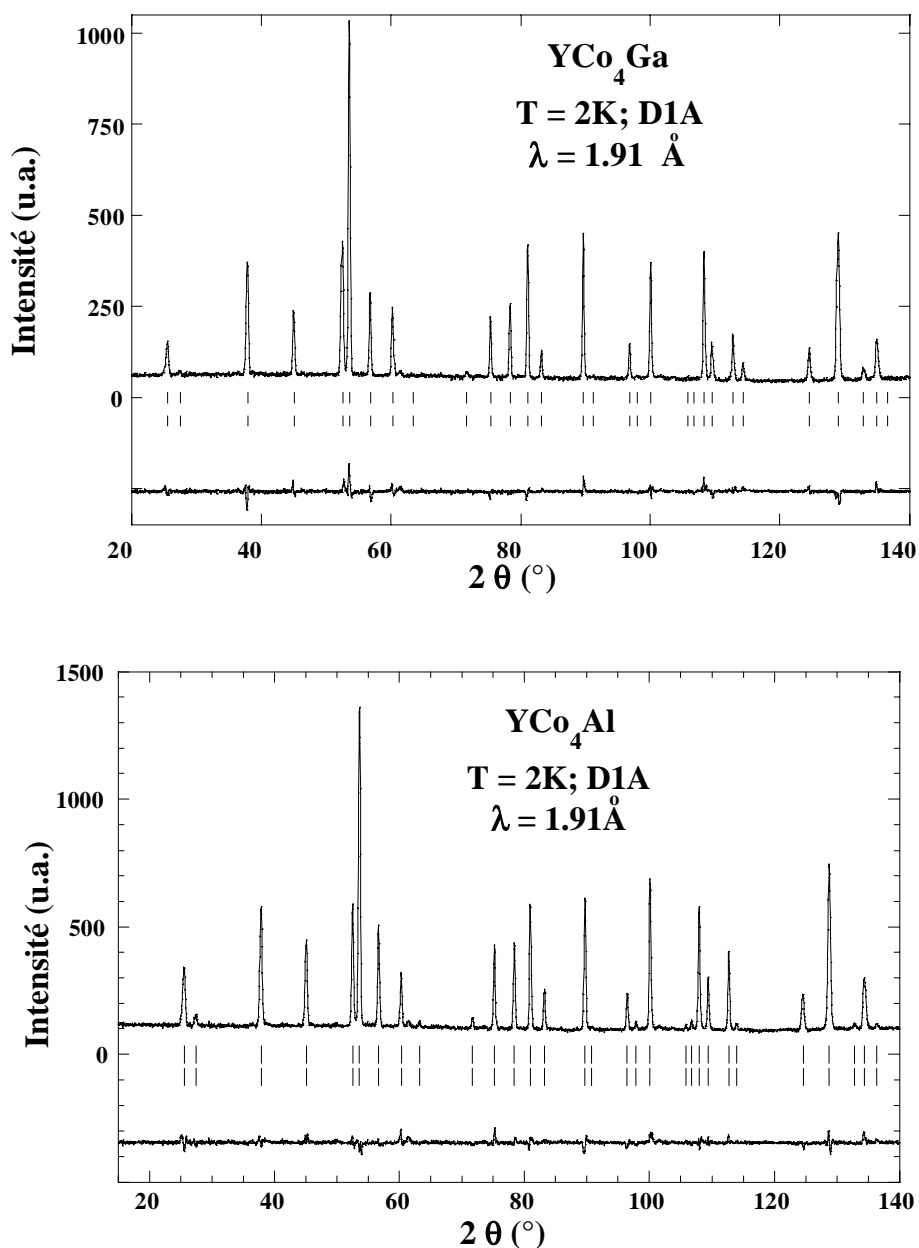


Figure 2.19. Diagrammes de diffraction neutronique à 2 K pour les composés YCo_4Ga (en haut) et YCo_4Al (en bas). Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de chaque figure.

Nous remarquons un très bon accord entre les paramètres de maille de YCo_4Al et de YCo_4Ga obtenus par diffraction neutronique (tableau 2.7) et les résultats d'études antérieures par diffraction des rayons X [IDO90, THA96a].

Grâce aux expériences de diffraction des neutrons, nous avons mis en évidence l'existence de paires de cobalt substituées aux atomes d'yttrium (dumb-bells) dans le composé YCo_4Al , ceci pour $7(\pm 1)\%$ de la quantité totale de Co. La formation des dumb-bells a déjà été

rapportée dans les phases contenant des éléments de terre rare lourds telles que HoCo₄Al et GdCo₄Al [THA96a]. Au contraire, le composé YCo₄Ga ne présente pas de dumb-bells. Généralement, les dumb-bells sont associés à une expansion relative du volume de la maille selon l'axe c, accompagnée d'une augmentation du rapport c/a. L'absence des dumb-bells dans YCo₄Ga est en bon accord avec la diminution du rapport c/a observée lors de la substitution du gallium au cobalt.

2.6.2 Occupation préférentielle des éléments substituants

Grâce aux mesures de diffraction neutronique, la localisation précise des atomes substituants dans les deux sites disponibles du cobalt (2c et 3g) est possible. Les résultats des affinements de Rietveld des données de diffraction neutronique (tableau 2.7), ont mis en évidence ***une occupation préférentielle des atomes d'aluminium ou de gallium pour le site 3g. De plus, l'aluminium occupe exclusivement le site 3g de la structure CaCu₅.*** Le gallium se positionne dans les deux sites du cobalt, mais occupe préférentiellement le site 3g. Nous avons constaté que seule une faible quantité (25%) des atomes de gallium se trouvent dans la position 2c. Afin de tenter d'expliquer cette localisation préférentielle nous allons analyser les facteurs pouvant avoir une influence.

Une première approche consiste à prendre en compte des **effets stériques**. Le volume occupé par chaque atome dans la maille cristalline est différent pour chaque site, ce qui implique une préférence des atomes substituants pour la position cristallographique la plus appropriée. Le volume de la cellule de Wigner-Seitz pour les deux sites de cobalt dans la structure CaCu₅, montre des différences significatives. Les valeurs calculées du volume de la sphère de Wigner-Seitz des positions 2c et 3g sont respectivement de 10,5 et 11,3 Å³ dans le composé YCo₅. Même si ces résultats ne sont strictement valables que pour YCo₅, nous supposons par extrapolation que dans nos composés la position 3g dispose toujours d'un volume supérieur comparé à la position 2c. Les atomes concernés (Al, Ga, Co) dans nos échantillons ont des rayons métalliques différents dont l'évolution est la suivante : R(Al) > R(Ga) > R(Co). Plus précisément, dans un environnement riche en cobalt, la série des rayons métalliques est : 1,43 Å > 1,35 Å > 1,25 Å [TEA68]. Les atomes d'aluminium ou de gallium nécessitent donc un volume plus grand que le cobalt. En conséquence, l'occupation préférentielle des atomes Al et Ga pour le site 3g est prévisible. D'ailleurs, ceci est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

De plus, une comparaison avec un autre élément appartenant au même groupe du tableau périodique, le bore, pourrait nous informer si cette substitution préférentielle est gouvernée par des effets de taille. Le bore possède un rayon métallique de 0,92 Å qui est inférieur à ceux de l'aluminium et du gallium [TEA68]. Antérieurement, il a été démontré que la substitution du bore au cobalt dans les phases RCo₅ s'effectue exclusivement sur le site 2c de la structure CaCu₅ [KUZ74, CHA00a]. Cela implique la formation d'une nouvelle structure-type CeCo₄B qui est une surstructure de la phase RCo₅. Lors des expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons enregistrés pour YCo₄Al et YCo₄Ga, aucune preuve de l'existence des pics de surstructure n'a été mise en évidence. Donc, une substitution ordonnée et exclusive de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans le site 2c est exclue.

Une deuxième approche possible de cette substitution préférentielle consiste à comparer les **enthalpies de formation** des alliages binaires Y-Al, Y-Ga et Y-Co. Cette approche a déjà été utilisée avec succès pour certains composés à base de cérium [MOZ95]. L'inspection de la structure CaCu₅ montre qu'il existe substantiellement plus de liaisons entre les atomes de terre rare et les atomes voisins dans les sites 3g (12 proches voisins) qu'entre l'élément de terre rare et les atomes voisins dans les sites 2c (6 proches voisins). S'il existe une forte interaction entre les atomes d'yttrium et l'élément substituant, on s'attend à ce que les atomes d'aluminium ou de gallium préfèrent le site 3g. Les enthalpies calculées [BOE88] pour un atome d'Y ou de La entourés d'atomes d'aluminium, de gallium et de cobalt sont : $\Delta H^{\text{mix}}(\text{Y}, \text{Al}) = -38 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H^{\text{mix}}(\text{Y}, \text{Ga}) = -40 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H^{\text{mix}}(\text{La}, \text{Al}) = -38 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H^{\text{mix}}(\text{La}, \text{Ga}) = -41 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H^{\text{mix}}(\text{Y}, \text{Co}) = -22 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H^{\text{mix}}(\text{La}, \text{Co}) = -17 \text{ kJ/mole}$. Nous observons que les énergies calculées pour un atome de Y (ou La) entourés par des atomes de cobalt sont moins négatives que leurs analogues dans le cas de l'aluminium ou du gallium. Cela revient à dire que la liaison chimique entre les atomes d'yttrium ou de lanthane et les atomes substituants est plus forte que celle avec le cobalt. Donc, les éléments substituants (Al et Ga) occupent préférentiellement le site 3g, en raison de leurs fortes interactions avec les atomes d'yttrium (ou lanthane).

Une dernière approche confirme également la localisation des atomes d'aluminium ou de gallium dans le site 3g. Elle est basée sur une étude des valeurs des **distances inter-atomiques** entre les sites potentiellement occupés par Al ou Ga (2c et 3g) et les atomes voisins d'yttrium situés dans la position 1a. Le tableau 2.8 présente les valeurs des plus courtes distances inter-atomiques calculées dans certains phases binaires Y-Al et Y-Ga

[PEA85] ainsi que, les distances inter-atomiques (1a-2c et 1a-3g) dans les composés YCo_4Al et YCo_4Ga obtenues après les affinements de Rietveld des données de diffraction neutronique enregistrées à 2 K. Une comparaison entre nos résultats et les distances inter-atomiques minimales dans les phases binaires Y-Al et Y-Ga pourrait nous renseigner sur les positions cristallographiques dans la structure $CaCu_5$ préférées ou évitées par les éléments substituants.

| Composé | Symétrie | Groupe d'espace | Distances inter-atomiques minimales (Å) | Distances inter-atomiques (Å) | |
|-----------|----------|-----------------|---|-------------------------------|---------|
| | | | | 1a - 2c | 1a - 3g |
| Y_2Al | Orthorh. | Pnma | 2,95 | -- | |
| YGa_2 | Hexa. | P6/mmm | 3,17 | -- | |
| YCo_4Al | Hexa. | P6/mmm | 2,87(1) | 2,87(1) | 3,20(1) |
| YCo_4Ga | Hexa. | P6/mmm | 2,89(1) | 2,89(1) | 3,21(1) |

Tableau 2.8. Comparaison des distances inter-atomiques de certaines phases binaires Y-Al et Y-Ga [PEA85] avec celles obtenues par diffraction neutronique à 2 K pour YCo_4Al et YCo_4Ga .

Les valeurs minimales des distances inter-atomiques calculées dans les alliages binaires Y-Al et Y-Ga ont été trouvées pour les phases Y_2Al (2,95 Å) et YGa_2 (3,17 Å). La phase YGa_2 cristallise dans le même groupe d'espace P6/mmm que nos composés. Quant aux phases binaires Y-Al, aucun composé adoptant la même symétrie hexagonale n'a été rapporté dans la littérature. Nos résultats montrent que les distances 1a - 2c dans les composés YCo_4Al et YCo_4Ga sont toujours inférieures aux distances 1a - 3g. De plus, elles sont inférieures aux valeurs des distances inter-atomiques calculées dans les phases binaires Y_2Al et YGa_2 . Nous concluons que les distances 1a - 2c dans nos composés sont trop courtes pour qu'une possible liaison chimique entre Y-Al ou Y-Ga aie lieu. En conséquence, une occupation préférentielle des atomes d'Al ou de Ga pour le site 2c est rejetée. Par contre, la distance 1a - 3g est comparable ou supérieure aux distances inter-atomiques minimales dans les composés binaires. Donc, une analyse des distances inter-atomiques dans nos composés confirme encore la localisation préférentielle des atomes substituants dans le site 3g de la structure $CaCu_5$.

Ces trois analyses concordent et crédibilisent l'hypothèse d'une occupation préférentielle des atomes d'aluminium ou de gallium pour la position cristallographique 3g de la structure $CaCu_5$. Ce qui est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux de diffraction neutronique. Ces analyses ne sont strictement valables que pour les composés à base d'yttrium. Cependant, nos études portant sur d'autres composés de type RCo_4M

confirment la même localisation préférentielle des atomes substituants dans le site 3g. Cela a été mis en évidence par diffraction neutronique sur poudre. Une extrapolation de nos conclusions précédentes aux autres composés à base d'éléments de terre rare est donc applicable. En conclusion, les effets stériques, thermodynamiques ainsi que les explications en termes de distances inter-atomiques entre les atomes R et M situés dans les deux sites disponibles de Co permettent d'expliquer d'une localisation préférentielle des atomes M dans le site 3g. Cela est valable pour tous les composés de type RCo₄M étudiés lors de ce chapitre [ZLO02a, ZLO02b].

2.6.3 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques

Nous avons déjà discuté les origines possibles des chutes de la température de Curie et de l'aimantation à saturation lors de la substitution d'un atome non-porteur de moment magnétique localisé M au cobalt dans YCo₅. L'hybridation *p*(Ga ou Al)-*d*(Co) induit la réduction du moment magnétique du cobalt. Cette analyse est vérifiée par les affinements de Rietveld de données de diffraction neutronique effectués sur YCo₄Al et YCo₄Ga (tableau 2.7). Nous observons que les moments magnétiques de cobalt (2c et 3g) restent d'amplitude constante dans l'intervalle thermique de 2-300 K. Une petite différence entre les amplitudes des moments magnétiques est observée selon le site cristallographique : le moment magnétique des atomes de Co situés dans le site 2c est plus petit ($\approx 0,7 \mu_B$) que celui des atomes de Co situés dans la position 3g ($\approx 1,5 \mu_B$). Cela a été rapporté indépendamment pour les phases LaCo₄Ga et YCo₄Ga [MOZ96], contrairement au composé de départ YCo₅, pour lequel les deux moments magnétiques de Co présentent des valeurs très proches ($1,72 \mu_B$ et $1,77 \mu_B$) [TAS75]. Une différence, plus prononcée encore, a également été observée dans le composé YCo₄B [CHA01]. Des valeurs de moment magnétique de Co de $1,6 \mu_B/\text{Co}$ et $0,6 \mu_B/\text{Co}$ coexistent dans ce composé. Cette caractéristique a été reliée au changement de structure cristallographique lors de la substitution du bore au cobalt [CHA01]. La chute du moment magnétique moyen de Co dans YCo₄B est plus dramatique que dans YCo₄Al et YCo₄Ga. Cela indique une hybridation B-Co plus importante que celles Co-Al et Co-Ga même si, B, Al et Ga sont des éléments isoélectroniques.

Les valeurs des moments magnétiques ont été déterminées dans la région ferromagnétique des composés étudiés. Au-dessus de la température de Curie, ces matériaux

ne sont plus magnétiquement ordonnés, les moments magnétiques de Co se trouvent dans l'état paramagnétique, caractérisé par une susceptibilité magnétique positive. Les mesures de susceptibilité magnétique dans l'état paramagnétique des composés YCo_4Al et YCo_4Ga démontrent un comportement de type Curie-Weiss : $\chi=C/(T-\theta)$ où C est la constante de Curie et θ la température de Curie paramagnétique. Dans cette région, les valeurs des susceptibilité magnétique ont été calculées à partir des courbes $M/H = f(1/H)$. La relation permettant le calcul de la susceptibilité est : $M/H=\chi+cM_s/H$ où M_s représente l'aimantation d'une possible impureté ferromagnétique dont la concentration est c . Cette méthode évite une possible altération de la susceptibilité magnétique due à la présence d'une faible quantité d'impureté. La figure 2.20 présente la variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique (χ) en fonction de la température.

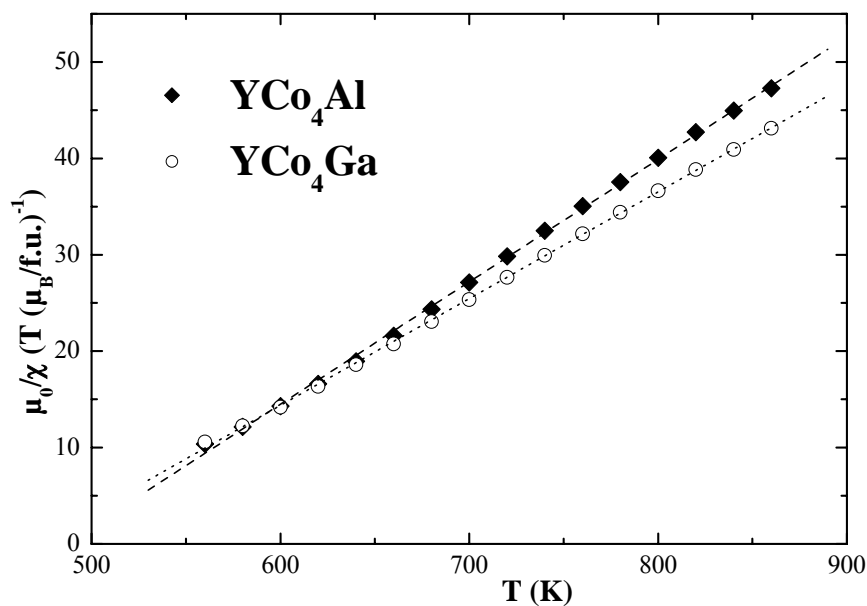


Figure 2.20. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température pour les composés YCo_4Al et YCo_4Ga .

Ces mesures permettent de déterminer la température de Curie paramagnétique (θ) ainsi que le moment effectif de cobalt. Le tableau 2.9 résume ces résultats pour les composés YCo_4Al et YCo_4Ga ainsi que pour le cobalt métallique [POP01]. Les valeurs des moments magnétiques effectifs de Co calculées dans nos composés sont en très bon accord avec les résultats obtenus par Burzo pour le système $Y(Co,Ni)_4Al$ [BUR96].

| | T_C (K) | θ (K) | $\mu_{\text{eff}} \text{Co}$ (μ_B) |
|-----------------------------|-----------|--------------|--|
| Co | 1394 | 1428 | 3,12 |
| YCo_4Al | 473(5) | 490(5) | 2,9(1) |
| YCo_4Ga | 453(5) | 470(5) | 3,1(1) |

Tableau 2.9. Température de Curie et résultats des mesures dans l'état paramagnétique de YCo_4Al et YCo_4Ga en comparaison avec ceux du Co métallique.

Nous observons aussi que les valeurs du moments effectif de Co dans YCo_4Al et YCo_4Ga sont très proches de celle mesurée dans le cobalt métallique. Au contraire, nous constatons que, dans l'état ferromagnétique, le moment de Co présente une valeur d'environ 1 μ_B , nettement inférieure à la valeur de 1,6 μ_B observée dans le Co métallique. Donc, la diminution du moment de Co dans le domaine ferromagnétique est plus effective que dans l'état paramagnétique.

2.6.4 Anisotropie magnétocristalline

2.6.4.1 Direction de facile aimantation

Une autre propriété importante d'un matériau magnétique est l'anisotropie magnétocristalline. Il existe d'autres formes d'anisotropies telles celles de forme et d'échange, mais elles sont généralement plus faibles et elles ne feront pas l'objet de nos études. La direction de facile aimantation nous intéresse tout particulièrement. L'orientation préférentielle de l'aimantation, autrement dit, la direction de facile aimantation, correspond au minimum absolu de l'énergie d'anisotropie. Afin de déterminer la direction de facile aimantation à 300 K dans YCo_4Al et YCo_4Ga , nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés dans un champ magnétique. Ces diffractogrammes présentent des changements drastiques par rapport aux diffractogrammes effectués sur poudre libre du même composé. La plupart des pics de Bragg ont disparus, alors que d'autres voient leur intensité amplifiée. Une géométrie de diffraction en réflexion a été utilisée ainsi qu'un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de réflexion de l'échantillon. La présence exclusive de pics de Bragg indexés (0 0 l) nous permet de conclure que la direction de facile aimantation est selon l'axe c . De plus, les expériences de diffraction des neutrons ont montré que la direction de facile aimantation à 2 K suit l'axe c de la structure hexagonale. Donc, en dessous de 300 K, la direction de facile aimantation est l'axe c . Nos mesures

thermomagnétiques enregistrées entre 300-1000 K indiquent une seule transition, celle d'un ordre ferromagnétique à un état paramagnétique. Aucun signe de transition de réorientation de spin ni de processus d'aimantation de premier ordre (FOMP, voir annexe 1) n'ont été détectés lors des mesures magnétiques. En conséquence, les composés YCo_4Al et YCo_4Ga montrent un alignement uniaxial des moments magnétiques de Co dans tout le domaine d'ordre magnétique. Ce résultat n'est pas étonnant, car le composé YCo_5 présente une forte anisotropie uniaxiale ayant la direction de facile aimantation selon l'axe c dans tout le domaine d'ordre magnétique [STR79, PAR92]. Il faut cependant rappeler que le composé YCo_4B présente une réorientation de son axe de facile aimantation et des processus d'aimantation de premier ordre à basse température [CHA00b, THA96c, THA98a].

Généralement, les propriétés magnétiques de YCo_5 se décrivent en utilisant un modèle de magnétisme itinérant des électrons $3d$ du cobalt. L'yttrium étant un élément non-magnétique, il existe uniquement la contribution du cobalt à l'anisotropie magnétocristalline. On dit généralement que le moment magnétique de Co présente une extinction de la contribution orbitale due aux effets de champ cristallin. Pourtant, le composé YCo_5 présente une très forte anisotropie magnétocristalline, environ deux fois plus grande que celle mesurée dans le cobalt métallique. L'apparition de l'anisotropie magnétocristalline dans YCo_5 peut s'expliquer par le couplage spin-orbite provenant de la partie orbitale résiduelle des moments localisés de cobalt ou même, par la présence, dans la bande $3d$, d'états avec un caractère orbital bien défini. Une description phénoménologique de l'anisotropie magnétocristalline des éléments $3d$, adopte donc un modèle localisé du magnétisme $3d$. L'anisotropie $3d$ représente la somme des contributions individuelles des atomes $3d$ situés dans différentes positions cristallographiques. Ainsi, l'anisotropie du cobalt dans YCo_5 est le résultat d'une combinaison de deux contributions individuelles issues de deux sites disponibles de cobalt : 2c et 3g [STR79]. La contribution à l'anisotropie due aux atomes de cobalt situés dans le site 2c impose une direction de l'aimantation suivant l'axe c. Par contre, celle des atomes de cobalt situés dans le site 3g est opposée, favorisant une direction de l'aimantation dans le plan (a,b). Mais, la contribution à l'anisotropie issue de sites 2c est deux fois plus grande que celle du site 3g, ce qui explique l'anisotropie uniaxiale globale élevée de YCo_5 . Ces résultats ont été confirmés par des expériences de diffraction des neutrons polarisés [TAS75] ainsi que, plus récemment, par des calculs de structure de bande électronique [STE01].

2.6.4.2 Champ et constantes d'anisotropie

Après un bref rappel du modèle phénoménologique de l'anisotropie magnétocristalline $3d$, nous allons procéder à une étude quantitative de l'anisotropie dans les composés YCo_4Al et YCo_4Ga . Plus précisément, des mesures d'aimantation sur des échantillons orientés permettent d'accéder à la détermination du champ d'anisotropie, $\mu_0 H_a$, ainsi qu'aux valeurs des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . Les mesures d'aimantation sont effectuées suivant deux directions : selon l'axe c , qui représente la direction de facile aimantation, et dans le plan de base (a,b) , qui est la direction de difficile aimantation. Afin d'obtenir les valeurs des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 , nous avons utilisé la méthode de Sucksmith-Thompson (voir l'annexe 1 et [SUC54]). En appliquant cette méthode sur des échantillons orientés lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe de difficile aimantation, on obtient l'évolution des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . La figure 2.21 schématise la variation thermique des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 pour le composé YCo_4Ga déterminées par cette méthode. Nous avons supposé une forme sphérique des grains la valeur du coefficient de champ démagnétisant prise dans nos calculs est donc $n = 1/3$.

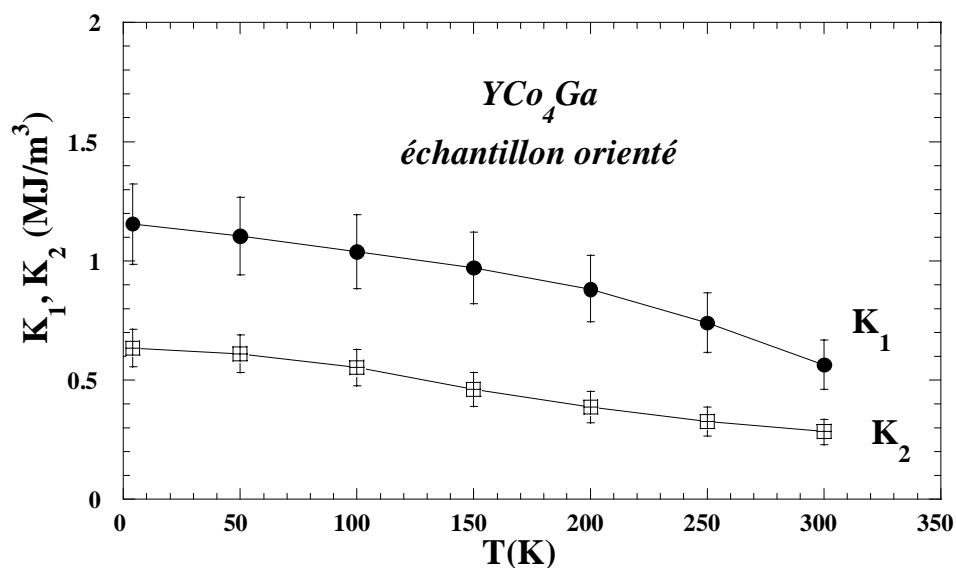


Figure 2.21. Variation thermique des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 pour YCo_4Ga .

Ces mesures nous informent sur l'influence de la substitution du gallium ou de l'aluminium au cobalt sur l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de cobalt. Signalons une chute de K_1 de $+7,5 \text{ MJ/m}^3$ à $+1,2 \text{ MJ/m}^3$ à 4 K pour YCo_5 [THU88] et YCo_4Ga , respectivement. Un bon accord est obtenu avec les résultats des références [IDO91] et [IDO90].

Les valeurs du champ d'anisotropie $\mu_0 H_a$ ont été déterminées par des mesures d'aimantation selon les directions de facile et difficile aimantation. Une comparaison entre les évolutions thermiques des champs d'anisotropie des composés YCo_4Al , YCo_4Ga et YCo_5 est présentée dans la figure 2.22. Nous observons une forte diminution du champ d'anisotropie lors de la substitution du gallium ou de l'aluminium au cobalt dans YCo_5 . Les valeurs des champs d'anisotropie trouvés pour les deux composés contenant de l'yttrium sont en très bon accord avec les résultats de la référence [MOZ96]. Nous constatons une faible variation thermique de $\mu_0 H_a$ dans l'intervalle 4 - 300K pour les composés YCo_4Al et YCo_4Ga .

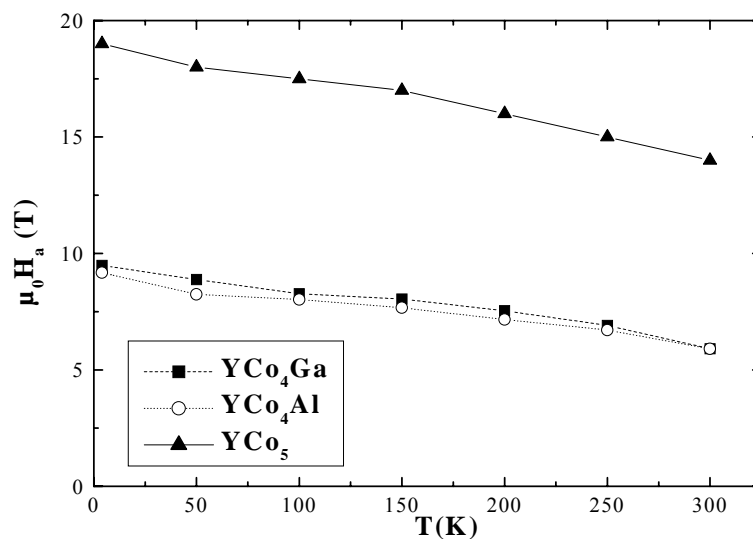


Figure 2.22. Variations thermiques des champs d'anisotropie ($\mu_0 H_a$) des composés YCo_4Al et YCo_4Ga sur des échantillons orientés comparés à celle du composé YCo_5 [MOZ96].

Pour conclure, la substitution d'aluminium ou de gallium au cobalt influence drastiquement la contribution des atomes de cobalt à l'anisotropie : on assiste encore à une anisotropie uniaxiale mais fortement diminuée. A la suite, nous utiliserons une hypothèse simplificatrice : la contribution du sous réseau de cobalt ne change pas lors d'une substitution d'un élément de terre rare magnétique à l'yttrium.

Dans les composés à base d'éléments de terre rare et de cobalt, le couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques (R et Co) dépend de la nature de l'élément de terre rare. Ainsi, un couplage ferromagnétique est établi dans le cas d'intermétalliques à base d'éléments de terre rare légers.

Au contraire, les composés contenant des éléments de terre rare lourds présentent un couplage ferrimagnétique. Ces couplages ont été expliqués par le modèle de Campbell qui est basé sur un alignement antiparallèle entre les spins 3d de Co et 5d de l'élément de terre rare [CAM72]. Donc, l'étude des composés intermétalliques à base de terres rares magnétiques s'avère très intéressante par la diversité des structures magnétiques rencontrées.

2.7 Les composés PrCo₄Al et PrCo₄Ga

2.7.1 Diffraction des neutrons

Afin d'analyser les composés PrCo₄Al et PrCo₄Ga, nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons à 2 et 300 K sur les instruments D1A et D1B de l'ILL. Grâce à ces mesures, nous avons pu déterminer les structures cristallographiques et magnétiques de ces composés.

Le tableau 2.10 résume les résultats des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre enregistrés à 2 et 300 K pour ces composés.

| | <i>PrCo₄Ga</i> | | <i>PrCo₄Al</i> | |
|---|---------------------------|----------------|---------------------------|------------------|
| T (K) | 2 | 300 | 2 | 300 |
| λ (Å) | 1,91 | 1,91 | 2,52 | 1,28 |
| Instrument | D1A | D1A | D1B | D1B |
| a (Å) | 5,066(1) | 5,084(1) | 5,059(1) | 5,076(1) |
| c (Å) | 4,026(1) | 4,029(1) | 4,041(1) | 4,043(1) |
| $\mu_{Pr\ 1a}$ (μ_B) | 2,5(1) | 0,7(1) | 2,3(1) | 0,6(1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 1,0(1) | 1,0(1) | 1,0(1) | 1,0(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,1(1) | 1,0(1) | 1,2(1) | 1,1(1) |
| Dir. Facile Aimantation | plan (a,b) | axe c | plan (a,b) | axe c |
| Occupation 2c (%Co) | 87 (2) | | 100 (2) | |
| Occupation 3g (%Co) | 71 (2) | | 67 (2) | |
| χ^2 | 1,5 | 1,5 | 9,0 | 13,1 |
| R _{Bragg} (%); R _{mag} (%); R _{wp} (%) | 6,2 ; 7,8 ; 20,2 | 4,1 ; 4,2 ; 20 | 9,7 ; 6,7 ; 14,2 | 7,6 ; 6,7 ; 14,5 |

Tableau 2.10. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus par affinement des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à 2 et 300 K pour les composés PrCo₄Al et PrCo₄Ga.

La figure 2.23 présente deux exemples de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés pour les composés PrCo₄Ga à 2 K (D1A) et PrCo₄Al à 300 K (D1B).

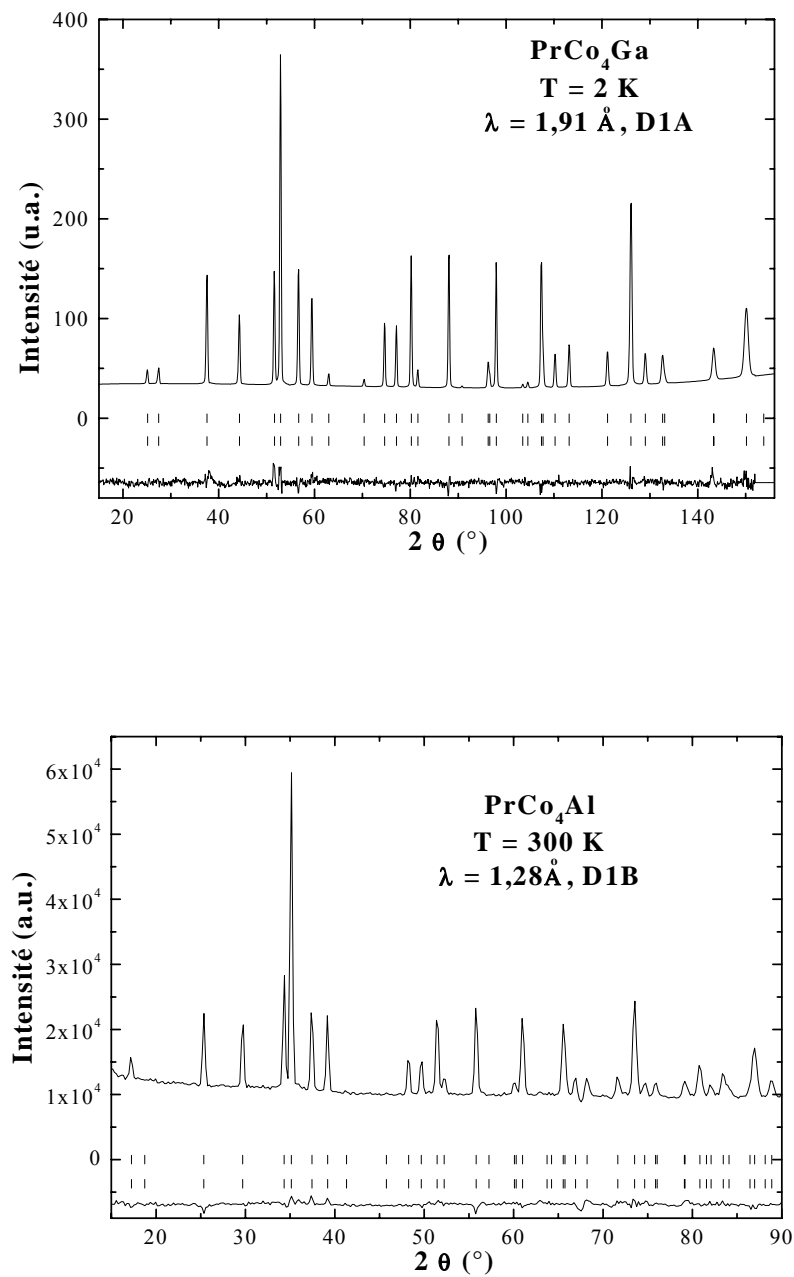


Figure 2.23. Diagrammes de diffraction neutronique des composés $PrCo_4Ga$ à 2 K (en haut) et $PrCo_4Al$ à 300 K (en bas). Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de chaque figure.

Ces mesures confirment que ces phases adoptent la structure $CaCu_5$. Nos résultats sont en bon accord avec la diffraction des rayons X à 300 K ainsi qu'avec d'autres études antérieures [KON92, KON93]. La préférence des atomes d'aluminium ou de gallium pour le

site 3g a été mise en évidence par diffraction neutronique. Ce résultat a été analysé en détail lors de l'étude des composés à base d'yttrium.

2.7.1.1 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques

Nous avons déjà discuté l'effet de la substitution de Al ou de Ga au Co dans PrCo₅ sur la température de Curie et l'aimantation à saturation. Les mesures de diffraction neutronique sur PrCo₄Al et PrCo₄Ga permettent d'accéder aux amplitudes et directions des moments magnétiques de Co et Pr à différentes températures. Un couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques est confirmé lors des analyses de Rietveld, comme prévu par le modèle de Campbell. Les valeurs de l'aimantation obtenues par diffraction des neutrons sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation (tableau 2.6).

La substitution d'Al ou de Ga au Co produit une chute de la valeur du moment magnétique de Co comme le démontrent nos analyses de Rietveld. Pour les composés substitués, le moment moyen de Co présente une valeur d'environ 1,1 μ_B nettement diminuée par rapport au moment moyen de Co dans PrCo₅ de 1,5 μ_B [BUR90]. Dans ces composés les deux moments magnétiques de Co ont des valeurs très proches et donc peu sensibles à la symétrie du site ou à l'environnement atomique. De plus, ils sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K (tableau 2.10). Par contre, l'évolution thermique des moments magnétiques de Pr présente une forte diminution lorsque la température augmente (tableau 2.10). Cette diminution est plus prononcée que la décroissance du moment magnétique du cobalt avec la température. Ce trait est aussi souvent rencontré dans les composés RCo₅ [FRA93]. La chute de l'aimantation en fonction de la température s'explique pour la majeure partie par une forte diminution du moment magnétique du praséodyme mais aussi par une légère décroissance du moment magnétique moyen du cobalt.

Nous avons eu recours à des mesures de susceptibilité dans l'état paramagnétique afin de déterminer le moment magnétique effectif de Co dans PrCo₄Al. La figure 2.24 présente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) dans l'état paramagnétique. Au-dessus de la température de Curie, ce composé suit la loi de Curie-Weiss : $\chi = C/(T - \theta)$ où C est la constante de Curie et θ la température de Curie paramagnétique. Pour ce composé, θ est d'environ 525 K. Généralement, le moment effectif de Pr est 3,58 μ_B , représentant la valeur de l'ion libre Pr³⁺. On peut en déduire ainsi, l'amplitude du moment effectif de Co. Ce dernier est de 2,8 ($\pm 0,1$) μ_B , valeur qui est

faiblement réduite par rapport à la valeur du moment effectif de Co dans le Co métallique ou dans le composé YCo_4Al .

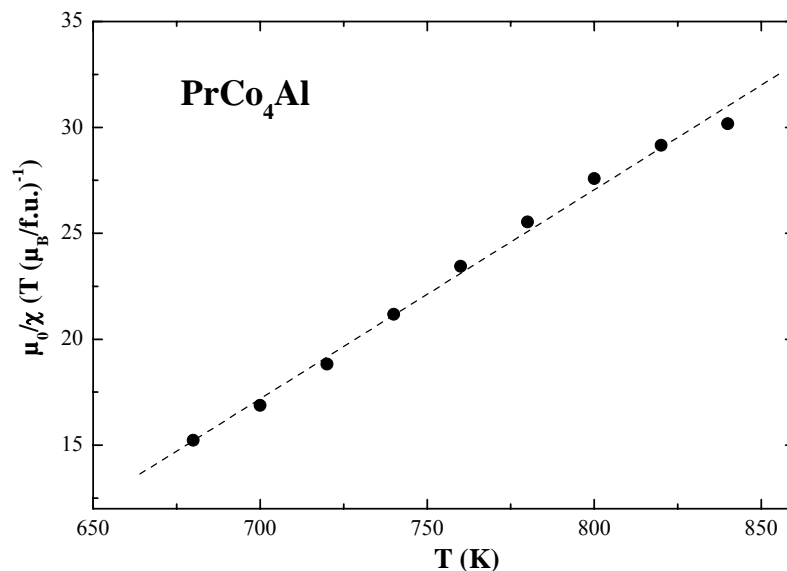


Figure 2.24. La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) avec la température pour le composé $PrCo_4Al$.

2.7.1.2 Direction de facile aimantation

En ce qui concerne la direction de facile aimantation, nos expériences de diffraction neutronique montrent un alignement des moments magnétiques dans le plan de base à basse température et selon l'axe c à 300 K. Ces résultats suggèrent l'existence d'une transition de réorientation de spin en dessous de 300 K. La technique de diffraction des neutrons sur poudre ne permet pas de déterminer l'orientation précise des moments magnétiques dans le plan de base (a,b) [SHI59]. A température ambiante, les expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés accèdent à la direction de facile aimantation. Ces mesures confirment le résultat de diffraction neutronique sur poudre à 300 K. La figure 2.25 montre la comparaison entre les diffractogrammes des rayons X mesurés sur poudre libre et orientée pour le composé $PrCo_4Al$. Le diagramme de diffraction des rayons X effectué sur poudre orientée montre une disparition de certains pics et le renforcement des pics de Bragg indexés $(0\ 0\ l)$ par rapport au diagramme de diffraction des rayons X mesuré sur poudre libre.

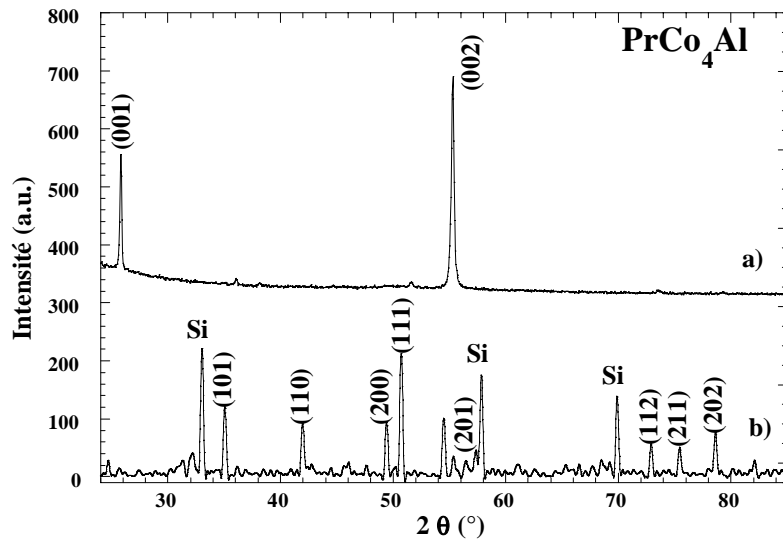


Figure 2.25. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur poudre libre (b) et poudre orientée (a) du composé $PrCo_4Al$ à 300 K. Le silicium a été utilisé en tant que standard interne.

Pour une géométrie de diffraction en réflexion et un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon, l'existence de pics de Bragg indexés uniquement $(0\ 0\ l)$ correspond à une direction de facile aimantation selon l'axe c .

2.7.2 Transition de réorientation de spin dans $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$

2.7.2.1 Rappels préliminaires

Dans les composés intermétalliques R-Co à base d'éléments de terre rare magnétiques, l'anisotropie magnétocristalline est généralement décrite par le modèle à deux sous-réseaux magnétiques ($3d$ et $4f$).

Au niveau microscopique, l'anisotropie peut s'expliquer par deux mécanismes : l'anisotropie des interactions d'échange et le champ électrique cristallin qui est, généralement, le mécanisme le plus important. En raison du potentiel électrostatique dû à l'environnement, les électrons responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment les orbitales $3d$ ou $4f$, comme dans le cas de l'ion libre. L'anisotropie du moment magnétique résulte du couplage spin-orbite. Selon les électrons porteurs du magnétisme, l'interaction due au champ cristallin est différente.

Pour les électrons $3d$, l'interaction due au champ cristallin est très importante car cette couche est très étendue, ce qui induit une extinction du moment orbital $3d$. Cependant, nous

avons démontré que les composés YCo₅ et YCo₄M présentent une anisotropie magnétocristalline uniaxiale non-négligeable. Dans ce cas, l'anisotropie provient du résidu de moment orbital sur lequel peut agir le couplage spin-orbite. Nous supposons que l'évolution thermique de la contribution du sous-réseau de cobalt à l'anisotropie est égale à celle dans les composés YCo₄M.

Pour les électrons 4*f*, l'interaction due au champ cristallin est faible mais, le couplage spin-orbite est important. L'hamiltonien perturbateur du champ cristallin pour une certaine symétrie fait introduire des paramètres de champ cristallin qui dépendent de l'environnement et des opérateurs de Stevens [STE52]. Pour une symétrie hexagonale, l'hamiltonien perturbateur se résume à :

$$H_{CEF} = \alpha_J A_2^0 O_2^0 + \beta_J A_4^0 O_4^0 + \gamma_J A_6^0 O_6^0 \quad (2.2)$$

où α_J , β_J , γ_J sont les coefficients de Stevens de 2^{ème}, 4^{ème} et 6^{ème} ordre ; A_m^0 sont les coefficients du champ cristallin ; O_m^0 sont les opérateurs de Stevens équivalents. Le coefficient α_J caractérise la forme de la distribution électronique de la couche 4*f*, plus précisément, l'écart à la sphéricité. Ces coefficients sans dimensions sont tabulés et varient aussi bien en signe qu'en amplitude d'une terre rare à l'autre [STE52]. Si l'on se limite au premier terme du développement, la direction du moment magnétique de l'élément de terre rare dépend de paramètre A_2^0 et de α_J (coefficient de Stevens de deuxième ordre), en particulier de leur signe. Dans une série de composés à base de terre rare, le paramètre A_2^0 , qui caractérise le potentiel dû à l'environnement, garde le même signe et varie très peu d'un élément de terre rare à l'autre [MAG99, RAD86]. Le paramètre A_2^0 a une valeur négative pour la série RCo₅. Dans cette série, une valeur négative du coefficient α_J favorise une orientation des moments magnétiques dans le plan de base. Par contre, un coefficient α_J positif implique un alignement des moments magnétiques selon l'axe c de la structure hexagonale. Donc, en fonction de la nature de l'élément de terre rare, une concurrence entre les anisotropies des deux sous-réseaux magnétiques (R et Co) peut se manifester. Cette compétition entre les deux contributions à l'anisotropie est à l'origine de phénoménologies complexes, telles que des transitions de réorientation de spin ou des processus d'aimantation du premier ordre ou bien, des structures magnétiques non-colinéaires inclinées.

Dans les composés étudiés lors de ce travail, le coefficient α_j de chaque élément de terre rare est connu [STE52], seul le paramètre A_2^0 , plus particulièrement son signe, doit être déterminé afin de pouvoir estimer la direction des moments magnétiques favorisée par le sous-réseau de terre rare. Lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, le paramètre A_2^0 change car l'environnement atomique de l'ion de terre rare est modifié. Généralement, le calcul du paramètre A_2^0 est un problème complexe et le nombre des composés pour lequel on connaît sa valeur est très limité. Il a été démontré que la spectroscopie Mössbauer sur ^{155}Gd fournit des informations concernant le coefficient de champ cristallin A_2^0 [BUS98, FRA93]. Les atomes de Gd se trouvent dans l'état S donc, le gradient de champ électrique V_{zz} perçu par le noyau de Gd est dû uniquement aux charges électriques de l'environnement. Différentes relations ont été proposées afin de relier directement le coefficient de champ cristallin A_2^0 au gradient de champ électrique mesuré par spectroscopie de Mössbauer sur ^{155}Gd , mais leur validité reste restreinte [FRA93]. Buschow a proposé une relation semi-empirique entre A_2^0 et V_{zz} [BUS98]. Cette proposition est soutenue par l'observation expérimentale d'un changement similaire de signe et d'amplitude des deux termes. Donc, une connaissance du signe de V_{zz} perçu par les noyaux de Gd dans les composés GdCo_5 et GdCo_4M pourrait nous informer sur le signe du coefficient de champ cristallin A_2^0 . Mulder *et al.* ont effectué des mesures de spectroscopie de Mössbauer sur ^{155}Gd pour les composés GdCo_5 et GdCo_4Ga et ont déterminé que le terme V_{zz} augmente légèrement de 10,1 à 11,3 10^{21} V/m² lors de la substitution [MUL94]. Le résultat important est que le signe de V_{zz} ne change pas après la substitution du gallium au cobalt. Cela nous permet de déduire que le signe du coefficient de champ cristallin A_2^0 n'est pas modifié lors de la substitution du gallium au cobalt. Ce résultat n'est valable que pour la substitution du gallium au cobalt dans GdCo_5 . Lorsque les composés RCo_4Al et RCo_4Ga présentent des caractéristiques structurales et magnétiques similaires, nous concluons que le coefficient de champ cristallin A_2^0 montre une valeur négative et quasi-constante dans les deux séries de composés étudiés.

Dans nos composés, l'ion Pr^{3+} est caractérisé par un coefficient α_j négatif. En connaissant donc les signes de A_2^0 et α_j , on déduit que le sous-réseau de terre rare favorise un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b), contrairement au sous-réseau de cobalt qui impose une orientation selon l'axe c. Les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga pourraient donc révéler des caractéristiques magnétiques singulières car l'anisotropie

magnétocristalline additionne les deux contributions opposées correspondantes aux deux sous-réseaux magnétiques impliqués.

2.7.2.2 Différentes mesures magnétiques prouvant la réorientation de spin

Comme nous l'avons indiqué auparavant, les résultats de diffraction des neutrons à 2 et 300 K suggèrent l'existence d'une **réorientation de spin** dans les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$. Une réorientation de spin est définie comme un changement de direction de facile aimantation dont le facteur de déclenchement est la température. Un phénomène similaire a été rapporté pour le composé $PrCo_5$ autour de 100 K [KLE75]. Les aimantations des deux sous-réseaux tournent d'une structure conique à basse température selon la direction de l'axe c à haute température. Les réorientations de spin sont issues d'une compétition entre les anisotropies des deux sous-réseaux : ici Co et Pr. A basse température, les anisotropies de Pr et Co sont comparables, imposant une direction inclinée des moments magnétiques. Mais l'anisotropie de la terre rare diminue rapidement avec la température. A une certaine température, dite de réorientation de spin (T_{RS}), la contribution axiale du sous-réseaux de Co devient supérieure à celle de Pr. En dessus de la T_{RS} le sous-réseau de Co impose donc un alignement axial aux moments magnétiques.

Pour confirmer l'hypothèse d'une transition de réorientation de spin dans les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$, nous avons effectué des expériences différentes telles que des mesures de susceptibilité en courant alternatif ou des mesures magnétiques enregistrées sur des échantillons orientés.

Nos mesures de susceptibilité en courant alternatif sont schématisées dans la figure 2.26. Les discontinuités dans les courbes présentées sont intimement reliées aux changements dans la structure magnétique.

Une deuxième confirmation de l'existence d'une transition de réorientation de spin provient des mesures magnétiques enregistrées sur des échantillons orientés (figure 2.27). Nous pouvons considérer ces échantillons comme des pseudo-monocristaux dont on connaît l'orientation de l'axe c de la structure hexagonale. Cela est dû à la procédure d'orientation réalisée à 300 K lorsque l'axe c de la structure hexagonale $CaCu_5$ représente la direction de facile aimantation.

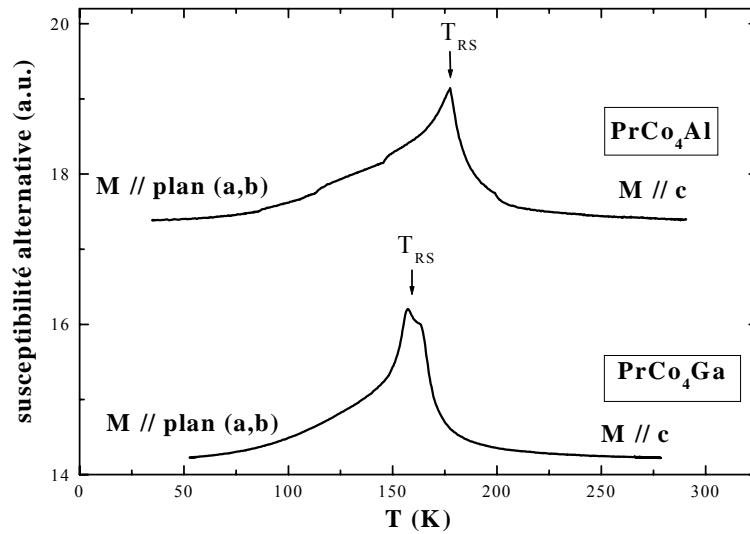


Figure 2.26. Variations thermiques des courbes de susceptibilité en courant alternatif pour les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$.

Lorsque la température diminue, la susceptibilité en courant continu mesurée sur des échantillons orienté chute. Cela dévoile une transition de réorientation de spin. Nos résultats concordent donc, nous avons mis en évidence l'existence de transitions de réorientation de spin dans les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$.

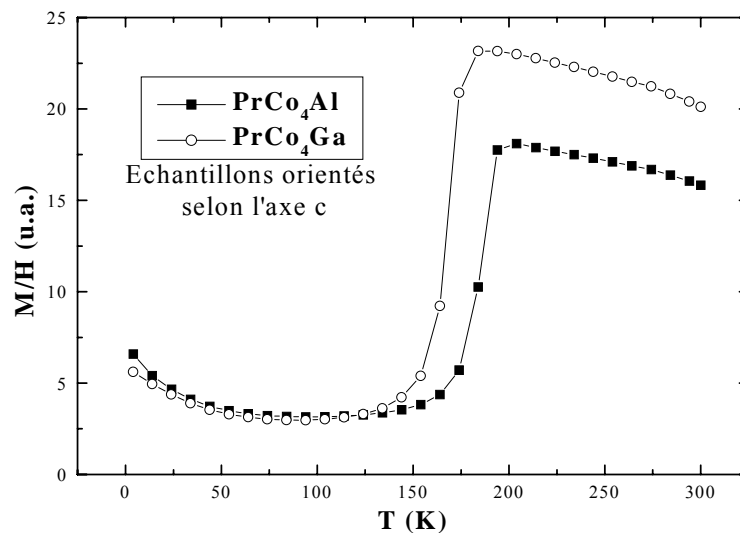


Figure 2.27. Variation thermique de la susceptibilité magnétique en courant continu pour les composé orientés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$.

2.7.2.3 Analyse par thermodiffraction neutronique

Une fois les transitions de réorientation de spin mises en évidence, nous poursuivons notre étude avec des expériences de thermodiffraction neutronique réalisées sur l'instrument D1B. Une mesure de thermodiffraction neutronique consiste à enregistrer des diagrammes de diffraction neutronique en fonction de la température. Nous avons choisi un domaine de température s'étendant de 40 à 250 K pour les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$. Les figures 2.28 et 2.29 présentent les deux thermodiffractogrammes enregistrés sur nos échantillons. Nous observons un changement net des diagrammes en fonction de la température, qui se traduit par des variations des intensités relatives des pics de Bragg situés à bas angle. La contribution de l'interaction magnétique des neutrons avec la matière est importante surtout pour les réflexions situées à bas angle. Les deux premiers pics de Bragg correspondent aux réflexions (1 0 0) et (0 0 1), respectivement à environ $2\theta = 33,4^\circ$ et $2\theta = 36,4^\circ$.

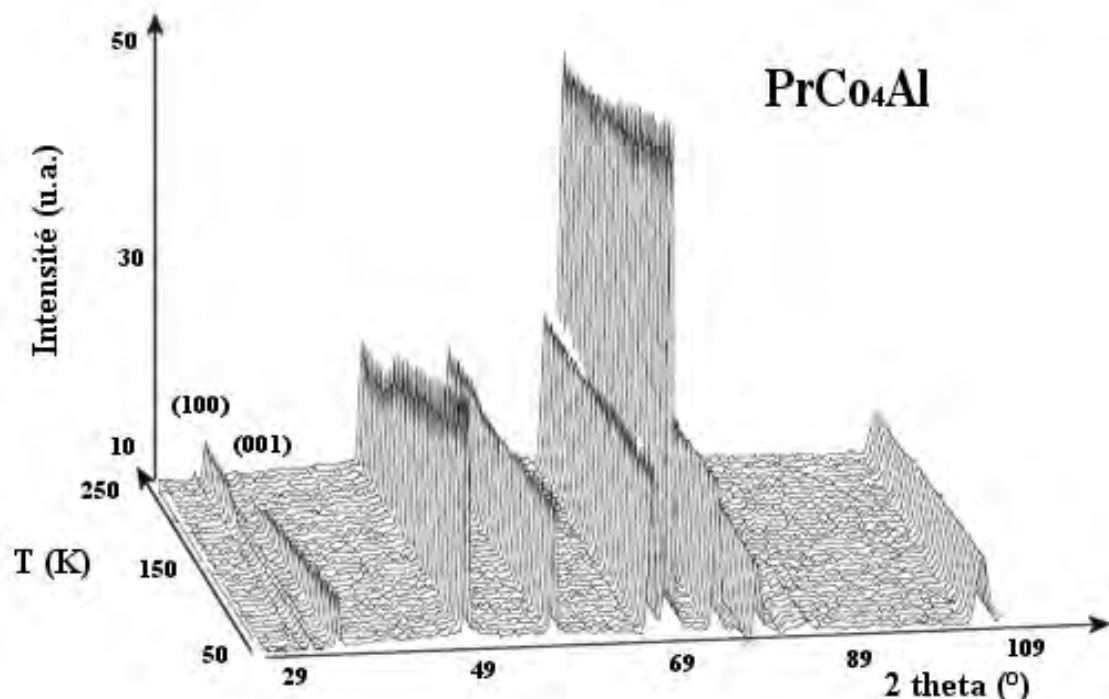


Figure 2.28. Thermodiffractogramme du composé $PrCo_4Al$ réalisé sur l'instrument D1B dans un domaine de température de 50 à 250 K.

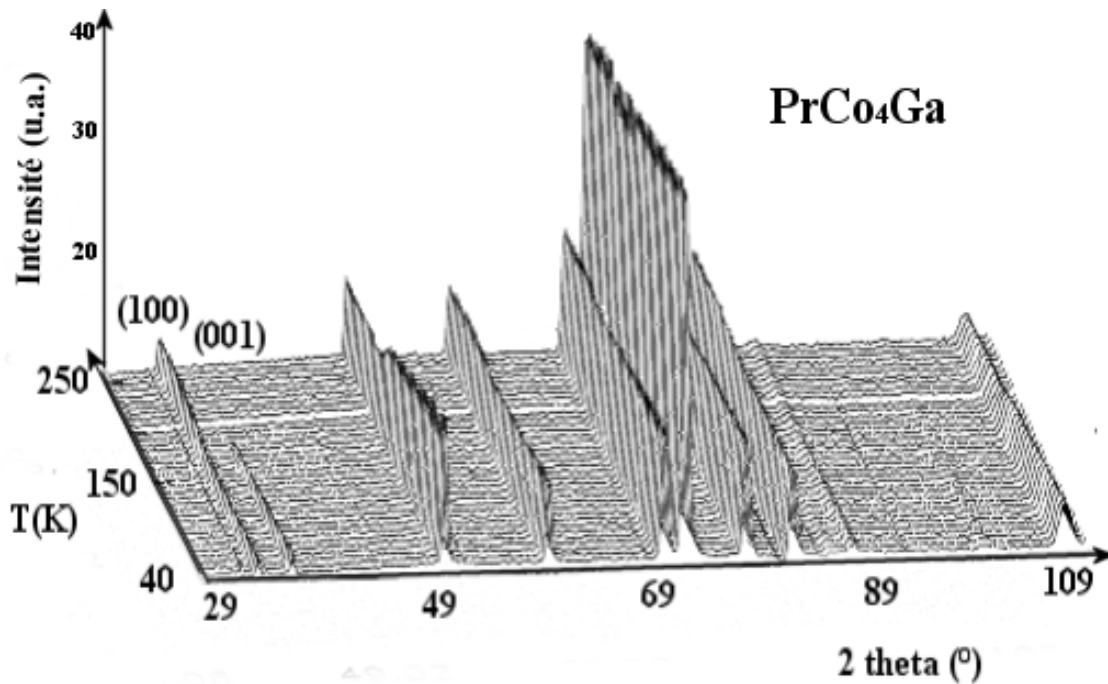


Figure 2.29. Thermodiffractogramme du composé $PrCo_4Ga$ réalisé sur l'instrument DIB dans un domaine de température de 40 à 250 K.

La figure 2.30 montre explicitement les variations thermiques inversées des intensités relatives des pics de Bragg (1 0 0) et (0 0 1) dans le thermodiffractogramme de $PrCo_4Ga$.

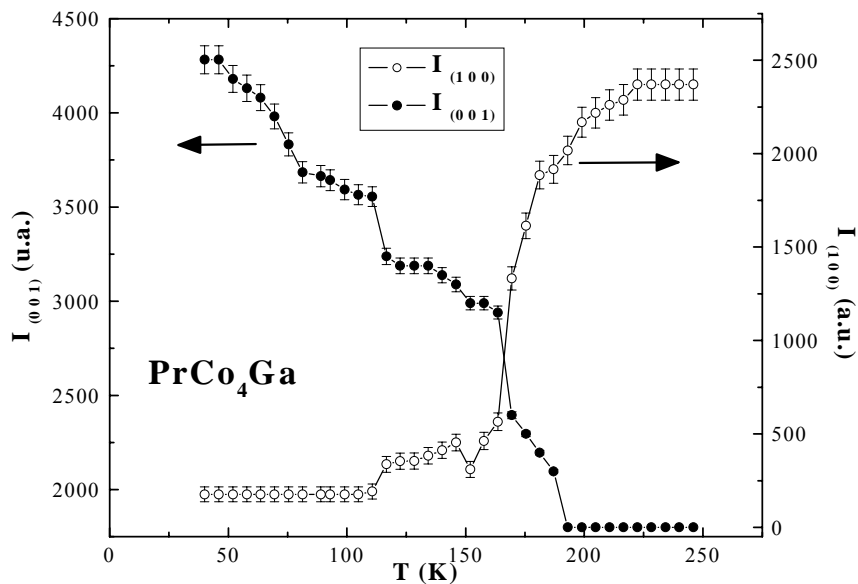


Figure 2.30. Variations thermiques des intensités de pics de Bragg indexés (1 0 0) et (0 0 1) dans le thermodiffractogramme du composé $PrCo_4Ga$.

L'intensité du pic indexé (1 0 0) augmente en fonction de la température, en même temps qu'on observe la disparition du pic (0 0 1). Lors des affinements de Rietveld de ces diagrammes, aucune modification de la structure cristalline n'a été observée. Donc, les changements observés dans les thermodiffractogrammes neutroniques s'expliquent uniquement par une modification de la structure magnétique.

- Le pic de Bragg (1 0 0) contient les deux contributions nucléaire et magnétique à la diffraction neutronique. Le renforcement de ce pic en dessus de 160 K est uniquement dû à l'augmentation de la contribution magnétique à la diffraction des neutrons. Cela se traduit par un renforcement de la contribution à l'aimantation perpendiculaire à l'axe [1 0 0]. Cette direction dénote le plan de base (a,b). L'augmentation du pic (1 0 0) en dessus de 160 K témoigne donc d'une plus forte contribution à l'aimantation selon l'axe c.

- Le pic de Bragg indexé (0 0 1) a une origine purement magnétique et disparaît autour de 160 K. La présence du pic d'origine magnétique (0 0 1) en dessous de 160 K, prouve que les moments magnétiques sont alignés perpendiculairement à l'axe [0 0 1] autrement dit, dans le plan de base (a,b). La diffraction neutronique sur poudre ne permet pas de déterminer les orientations des moments magnétiques dans le plan de base.

La transition de réorientation de spin déjà observée lors des mesures magnétiques ou de susceptibilité en courant alternatif, est à l'origine de ces variations des thermodiffractogrammes neutroniques.

De plus, ces expériences ont aussi mis en évidence un effet magnétostrictif selon l'axe c accompagnant la transition de réorientation de spin. La figure 2.31 présente l'évolution thermique des paramètres de maille a et c des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$. Le paramètre a varie linéairement avec la température. Le saut dans la variation thermique du paramètre c démontre l'existence d'un effet magnétostrictif accompagnant la réorientation de spin pour les deux composés. Cet effet a lieu dans un intervalle de température d'environ 20 K pour les deux composés étudiés.

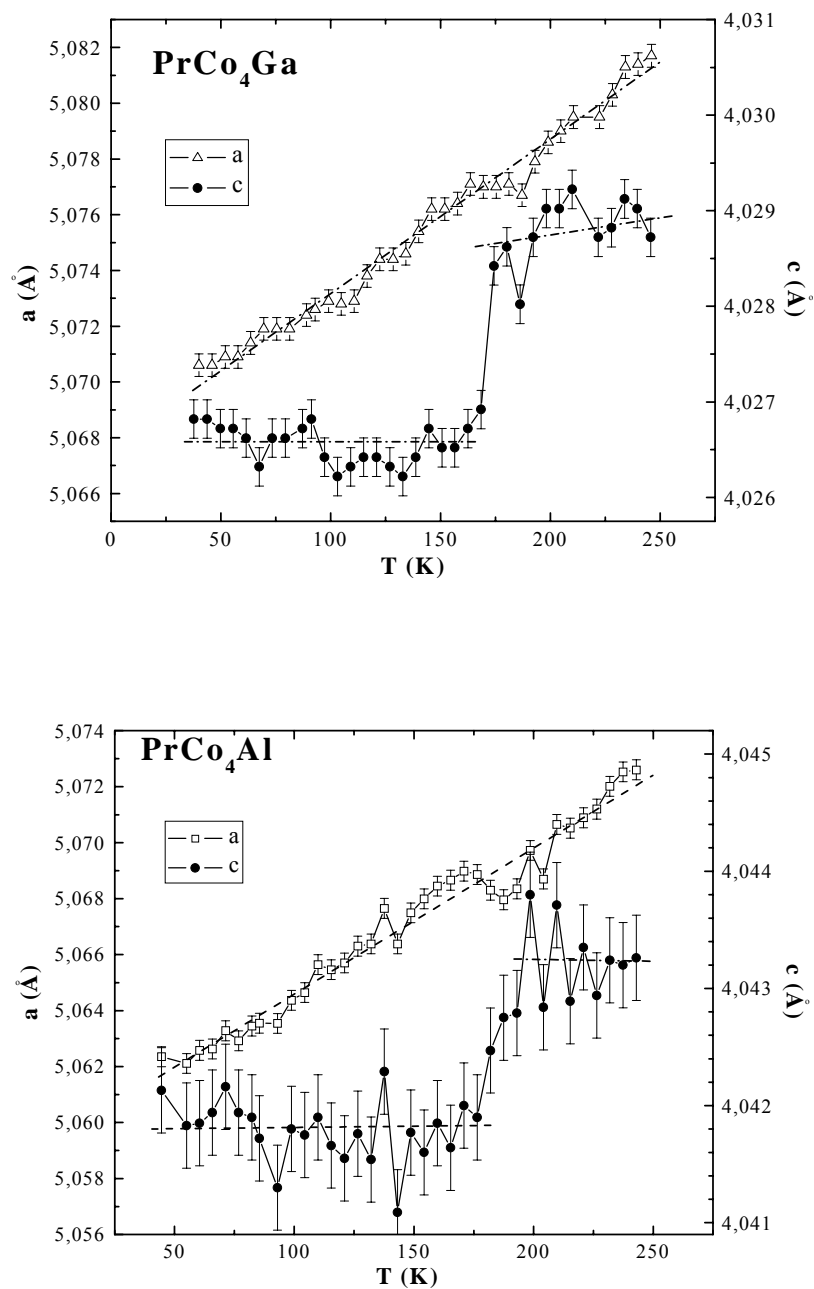


Figure 2.31. Variation thermique des paramètres de maille a et c des composés $PrCo_4Ga$ (en haut) et $PrCo_4Al$ (en bas) déterminée lors des affinements des diagrammes de diffraction neutronique. Un effet magnéto-élastique selon l'axe c est observé autour de la transition de réorientation de spin.

2.7.2.4 Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de l'aimantation

Pour approfondir l'analyse de la réorientation de spin présente dans les composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$, nous avons mesuré les différentes composantes du vecteur d'aimantation dont les détails sont donnés dans le premier chapitre. Plus précisément, la

variation des trois composantes du vecteur d'aimantation (M_x , M_y , M_z) en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon ont été mesurées à différentes températures. Rappelons que le champ magnétique est appliqué selon l'axe Z et l'angle θ de rotation représente l'angle formé par la direction du champ magnétique appliqué et l'axe c de la structure hexagonale. La figure 2.32 présente les variations angulaires des composantes M_x et M_z des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$ à différentes températures.

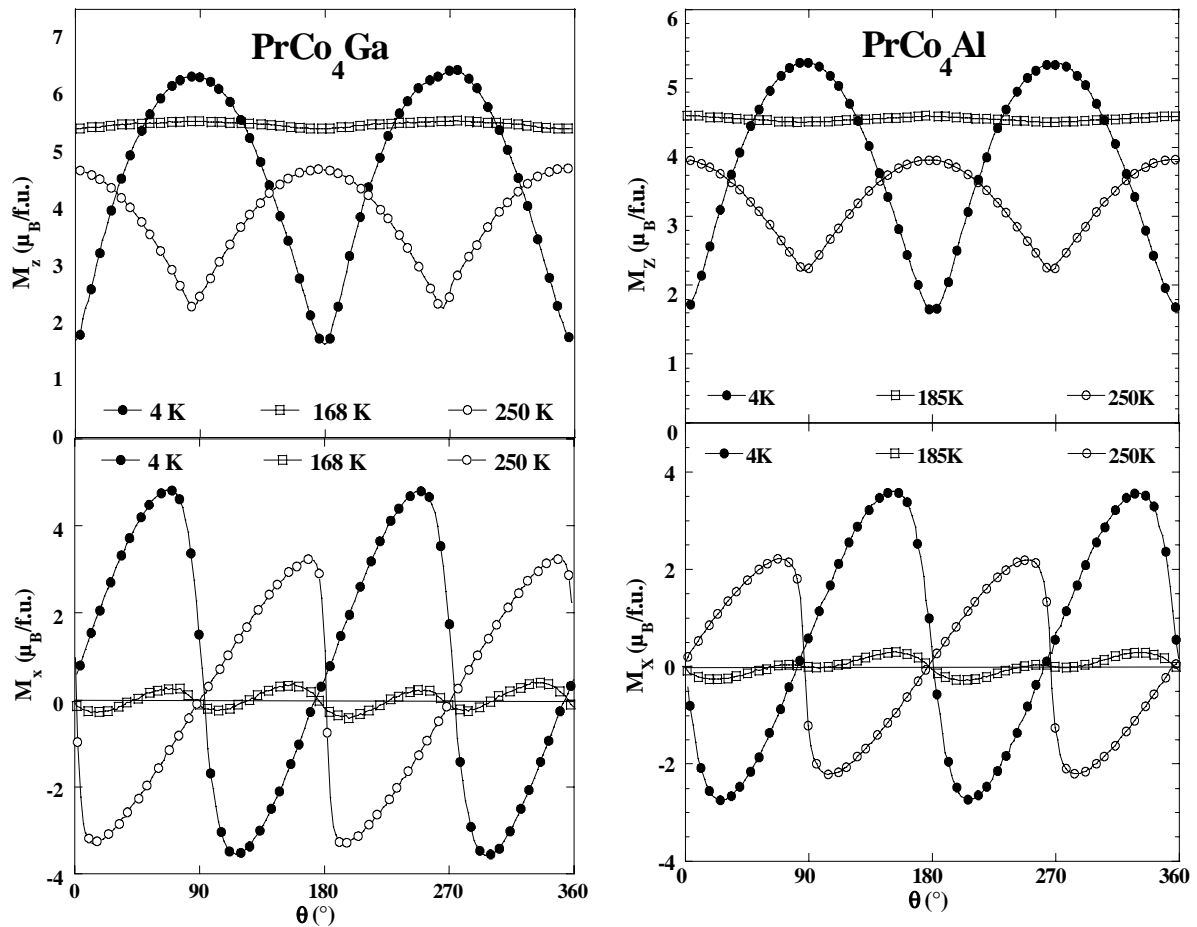


Figure 2.32. Variations angulaires des composantes M_x et M_z des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$ à différentes températures.

Les mesures des diverses composantes d'aimantation ont été réalisées à différentes températures entre 4-300 K. Le pas en température a été choisi entre 2 et 5 K autour de la transition de réorientation de spin.

Ces expériences peuvent nous informer sur la direction de facile aimantation. Celle-ci correspond à la valeur de l'angle de rotation θ pour lequel la courbe M_z atteint un maximum

et la courbe M_x passe par zéro, simultanément. Selon ces conditions, nous observons trois régions distinctes dans la figure 2.32 :

- A 250 K, ces conditions sont remplies pour les angles $\theta = 0$ et 180° , et cela pour les deux composés étudiés. Donc, l'axe c des cristallites est colinéaire à la direction du champ magnétique appliqué. Ainsi, ce type de mesures confirme que la direction de facile aimantation suit l'axe c à cette température pour les composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$.

- A 4 K, ces conditions sont satisfaites pour les angles $\theta = 90$ et 270° , pour les deux composés. Cela démontre que la direction de facile aimantation est dans le plan de base (a,b). Ces mesures confirment donc la structure magnétique planaire en bon accord avec les expériences de diffraction neutronique.

- A 168 K et 185 K pour $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$, respectivement, rien ne peut être déduit à cause de la faible anisotropie qui accompagne la transition de réorientation de spin.

Ces résultats permettent d'évaluer l'angle formé entre l'axe c et la direction de facile aimantation pendant la réorientation de spin ainsi que l'intervalle de température de la transition. La figure 2.33 représente l'évolution thermique de l'angle (θ_c) formé entre l'axe c et la direction de facile aimantation des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$.

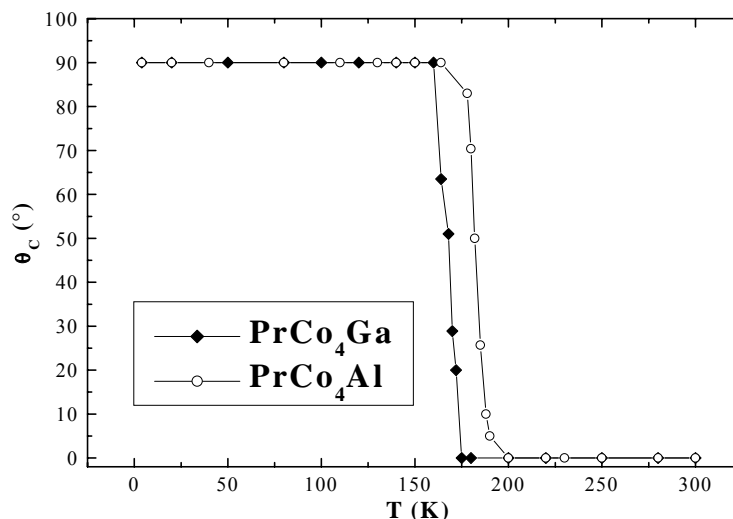


Figure 2.33. Evolution thermique de l'angle (θ_c) formé entre l'axe c et la direction de facile aimantation des composés $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$.

Les réorientations de spin dans PrCo₄Ga et PrCo₄Al ont lieu vers 160 K et 180 K, respectivement, dans un domaine de température d'environ 20 K. La substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans PrCo₅ augmente la température de transition magnétique. Cela a pour origine d'une part, la diminution de la contribution à l'anisotropie du sous-réseau de Co et d'autre part, une possible modification du coefficient de champ cristallin agissant sur le site de praséodyme lors de la substitution d'Al ou de Ga au Co. Nous constatons aussi que cette substitution induit une réduction de l'intervalle de température pendant lequel la transition se produit : de 107 K pour PrCo₅ à 20 K pour les composés PrCo₄Ga et PrCo₄Al. De plus, la transition dans les composés substitués est du plan de base (a,b) à l'axe c de la structure hexagonale, contrairement au composé PrCo₅ qui présente une réorientation de spin d'une structure conique à basse température à une structure axiale en dessus de 107 K [KLE75].

2.7.2.5 Détermination des constantes d'anisotropie

Phénoménologiquement l'énergie d'anisotropie pour une symétrie hexagonale s'exprime selon:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos(6\varphi) + \dots \quad (2.2)$$

où K_1 , K_2 , K_3 , K_4 sont les constantes d'anisotropie et θ , φ sont les angles dans les coordonnées polaires formés du vecteur d'aimantation à saturation M_s . Dans notre étude, nous prenons en compte les deux premiers termes du développement de l'énergie d'anisotropie.

Nous allons maintenant analyser l'évolution thermique des constantes d'anisotropie, K_1 et K_2 de PrCo₄Ga et de PrCo₄Al. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Sucksmith-Thompson [SUC54]. Cette méthode nécessite des mesures l'aimantation selon les directions de difficile et de facile aimantation sur des échantillons orientés. Signalons qu'une description de la méthode de Sucksmith-Thompson se trouve dans l'annexe 1.

A titre d'exemple, les isothermes d'aimantation enregistrées à 300 K selon les directions de difficile (plan de base) et de facile aimantation (axe c) pour le composé PrCo₄Al orienté sont présentées dans la figure 2.34.

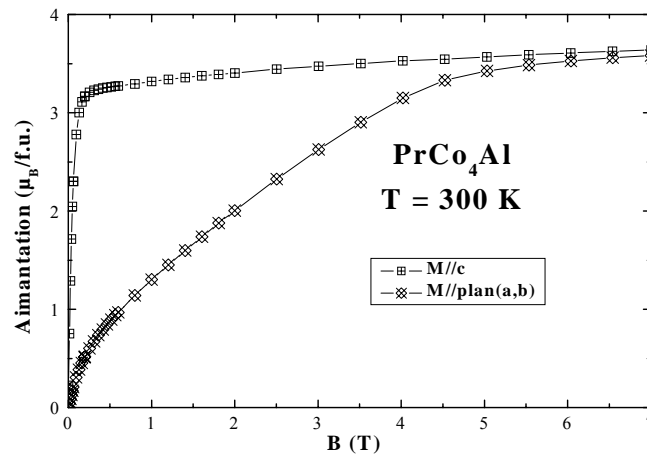


Figure 2.34. Isothermes d'aimantation mesurées à 300 K selon les directions de difficile (plan de base) et de facile aimantation (axe c) pour le composé $PrCo_4Al$ orienté.

Les variations thermiques des constantes d'anisotropie de $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$ déterminées par la méthode de Sucksmith-Thompson sur des échantillons orientés sont représentées dans la figure 2.35.

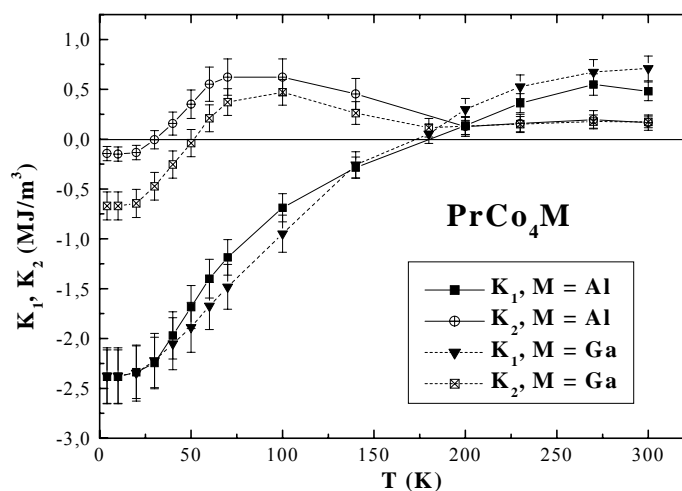


Figure 2.35. Variations thermiques des constantes d'anisotropie de $PrCo_4M$ déterminées par la méthode de Sucksmith-Thompson appliquée sur des échantillons orientés.

Une comparaison des valeurs des constantes d'anisotropie des phases $PrCo_4M$ à celles du composé $PrCo_4Al$, le seul rapporté dans la littérature [IDO90 et IDO91], pourrait nous informer sur la validité de notre approche. Nous observons une bonne concordance entre nos

valeurs de K_1 à 300 K des composés $PrCo_4M$ (+0,71 et +0,5 MJ/m³ pour $M = Ga$ et Al , respectivement) et celle rapportée pour $PrCo_4Al$ (+0,75 MJ/m³) dans la référence [IDO90]. Mais à basse température (à 77 K), la valeur de K_1 des composés $PrCo_4M$ (-1,5 et -1,2 MJ/m³ pour $M = Ga$ et Al , respectivement) est sous-estimée par rapport à celle proposée pour le composé $PrCo_4Al$ (-2,8 MJ/m³) dans les références [IDO90 et IDO91]. Une première explication de ce désaccord est basée sur les différences entre les méthodes utilisées. Ido *et al.* ont utilisé la méthode de détermination du champ d'anisotropie $\mu_0 H_a$ à partir de la pente de la courbe d'aimantation selon la direction de difficile aimantation sur des échantillons orientés. La valeur obtenue pour la constante d'anisotropie K_1 correspond, en effet, à la valeur de $K_{eff} = K_1 + 2K_2$. Dans notre cas, la méthode de Sucksmith-Thompson permet, en principe, d'accéder séparément aux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 mais elle peut introduire des erreurs causées par le désalignement des grains de la poudre à l'intérieur du mélange utilisé pour la production des échantillons orientés. Cela conduit à une sous estimation de l'aimantation à saturation et donc des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . Une autre source d'erreur consiste dans la présence de processus d'aimantation du premier ordre à basse température, ce qui rend encore plus difficile une estimation des constantes d'anisotropie ou du champ d'anisotropie, quelle que soit la méthode utilisée.

Pour un système uniaxiale, il est possible de faire une approximation de l'énergie d'anisotropie en considérant seulement le terme de deuxième ordre dans le développement de l'énergie. La réorientation de spin doit satisfaire la condition : $K_1 = 0$, lorsque $K_2 > 0$. En ignorant donc la contribution à l'anisotropie du terme du quatrième ordre, lorsque $K_1(T)$ devient nul, cela correspond approximativement à la température de transition (T_{RS}). Cette approximation donne de bonnes valeurs de la température de réorientation de spin, en bon accord avec les mesures de susceptibilité en courant alternatif et des composantes du vecteur d'aimantation. Cela confirme le rôle dominant de K_1 dans le domaine $T \geq T_{RS}$.

2.7.2.6 Processus d'aimantation du premier ordre (FOMP)

Les isothermes d'aimantation mesurées en dessous de 60 K selon la direction de difficile aimantation des composés $PrCo_4M$ présentent des discontinuités. Ces transitions s'appellent des processus d'aimantation du premier ordre ou des « first-order magnetization processes » (FOMP), en anglais. Ce phénomène induit par le champ magnétique, est irréversible et est dû à la rotation du vecteur d'aimantation ou à des changements de l'amplitude du vecteur d'aimantation ou encore, dans les systèmes complexes, aux

modifications de l'ordre magnétique. Une description phénoménologique des FOMP en termes d'anisotropie magnétique implique une expansion de l'énergie d'anisotropie aux termes d'ordres supérieurs [AST90] (voir annexe 1). Il y a deux types de processus d'aimantation du premier ordre. Il est possible de les distinguer selon l'état final atteint : l'état final est soit celui de l'aimantation à saturation (transitions de type 1) soit un état différent (transitions de type 2). Pour les deux composés $PrCo_4M$, des transitions FOMP de type 1 se produisent à basse température dans les courbes d'aimantation mesurées selon la direction de difficile aimantation (l'axe c). La figure 2.36 présente les courbes d'aimantation des composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$ ainsi que les dérivés $dM_{//c}/dH$.

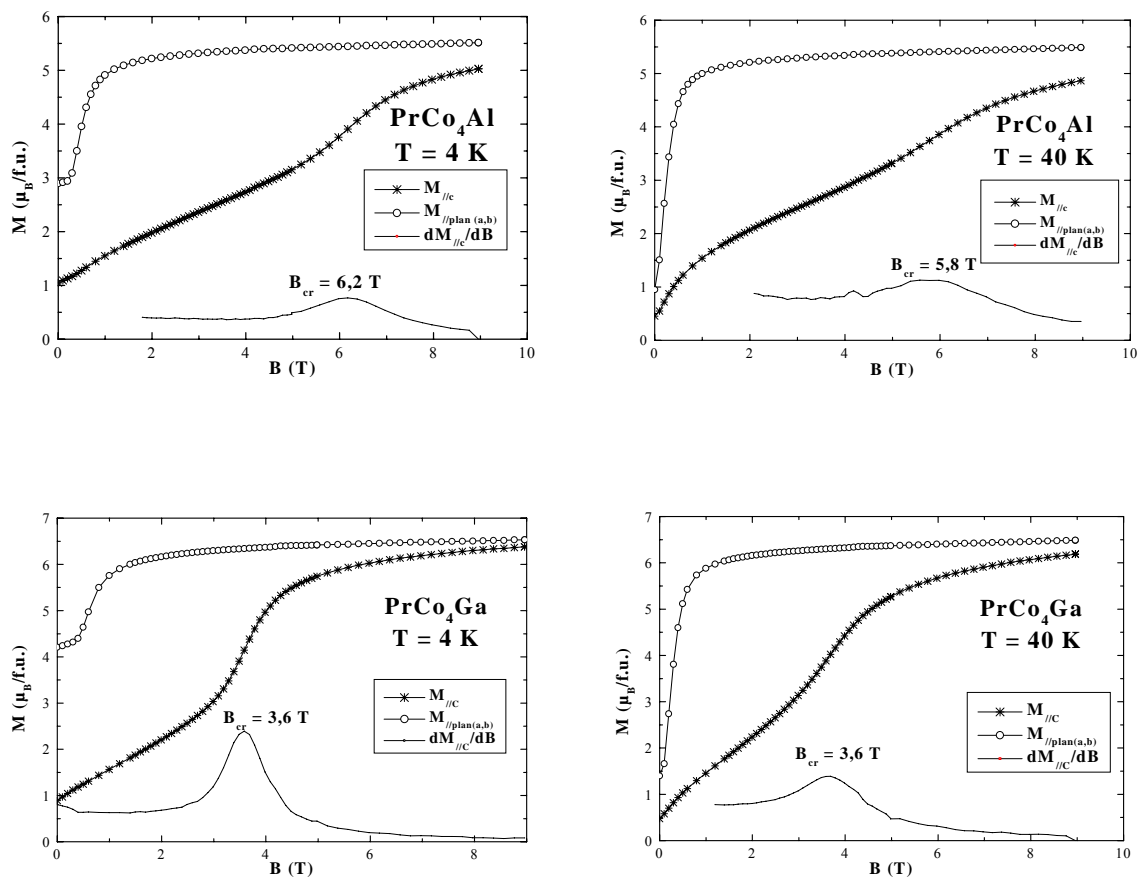


Figure 2.36. Transitions FOMP de type 1 à 4 et 40 K dans les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$. Elles sont mises en évidence par les maxima dans les dérivés $dM_{//c}/dH$ des courbes d'aimantation mesurées selon la direction de difficile aimantation (l'axe c).

L'origine de FOMP est supposée provenir d'une importante contribution de la constante K_2 à l'énergie d'anisotropie à basse température (en dessous de 60 K). Les maxima dans les dérivés dM/dH expriment l'existence des FOMP de type 1, observées en dessous de 60 K

pour $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$. Si l'interaction d'échange est extrêmement forte, de manière que les vecteurs des moments magnétiques soient toujours colinéaires, alors seule l'énergie d'anisotropie peut expliquer ces transitions du vecteur d'aimantation. Ces discontinuités sont issues d'une combinaison spéciale des valeurs des constantes d'anisotropie [AST94]. Théoriquement, les conditions entre les constantes d'anisotropie pour qu'une FOMP se produise lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe c (notre cas) sont les suivantes : $K_2 / K_1 < -1$ quand $K_1 > 0$ ou $K_2 / K_1 > 1/4$ quand $K_1 < 0$ [AST90]. L'exemple du composé $PrCo_4Ga$ est montré dans la figure 2.37. Rappelons que les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 sont déterminées par la méthode de Sucksmith-Thompson. C'est une occasion de vérifier l'applicabilité de cette méthode.

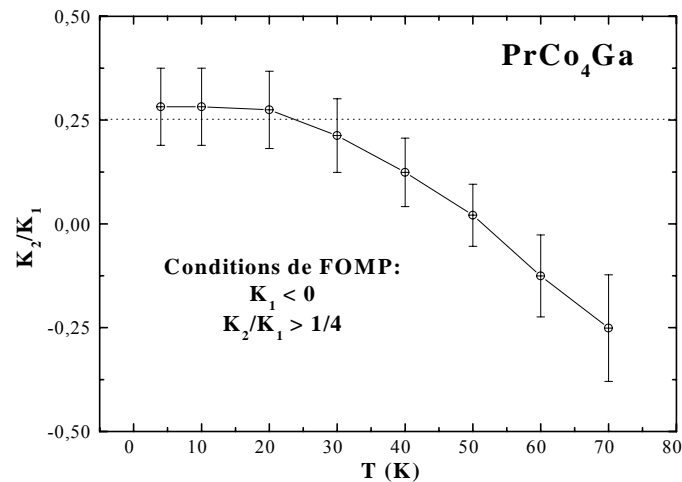


Figure 2.37. Recherche des conditions de FOMP dans $PrCo_4Ga$.

Dans notre cas, K_1 est négatif donc, l'existence des transitions du premier ordre doit satisfaire la condition : $K_2 / K_1 > 1/4$. La figure 2.37 montre que cette condition est satisfaite pour $T < 40$ K. Expérimentalement, nous avons obtenu des transitions du premier ordre pour $T < 60$ K. Cette analyse nous conduit donc à une sous estimation de la température de FOMP, mais l'ordre de grandeur est respecté. Cela peut être expliqué par une sous estimation de la constante d'anisotropie K_2 obtenue par la méthode de Sucksmith-Thompson, comme nous en avons discuté auparavant. Rappelons aussi que nos études ont été menées sur des échantillons orientés et non sur des monocristaux.

Une autre remarque importante concerne les valeurs des champs magnétiques critiques de FOMP. Nous observons que ces valeurs sont peu sensibles à la température : environ 3,6 T et 6 T pour $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$, respectivement. Les comportements de nos composés sont similaires, la différence principale étant la valeur du champ critique induisant la transition. La présence d'une transition du premier ordre a déjà été rapportée pour le composé $PrCo_5$ dans l'intervalle de température 78-155 K à des champs magnétiques critiques de 14 à 16 T [AST85]. Une comparaison entre les composés $PrCo_4M$ et la phase $PrCo_5$ est présentée dans la figure 2.38.

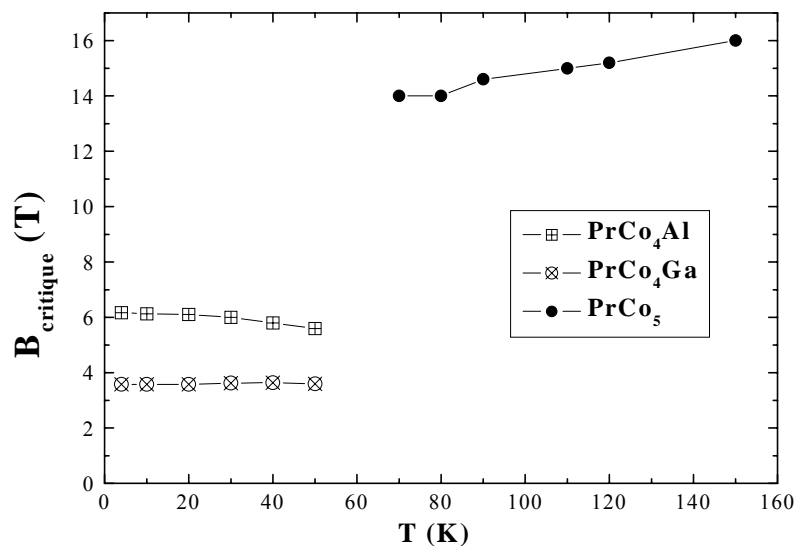


Figure 2.38. Variation thermique des champs critiques des FOMP pour les composés $PrCo_4Al$, $PrCo_4Ga$ et $PrCo_5$.

Les champs magnétiques critiques qui induisent la présence des transitions du premier ordre diminuent lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $PrCo_5$. Le domaine de température dans lequel cette FOMP est observée est lui aussi décalé vers les basses températures.

En conclusion, la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt a des conséquences importantes sur les caractéristiques magnétiques. Un résumé de toutes les caractéristiques magnétiques discutées jusqu'à présent est proposé dans la figure 2.39 qui présente les diagrammes de phases magnétiques des composés $PrCo_4Ga$, $PrCo_4Al$ et $PrCo_5$.

Une chute de la température de Curie est mise en évidence lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $PrCo_5$. Des transitions de réorientation de spin sont présentes dans les composés substitués ainsi que dans $PrCo_5$, même si leur nature diffère. Le facteur déclenchant est la variation de la température. Si dans $PrCo_5$ la transition s'effectue d'une structure magnétique conique à une structure axiale, dans les composés substitués cette transition se fait d'un alignement de l'aimantation dans le plan de base à une orientation selon l'axe c. La température de la transition magnétique augmente contrairement au domaine de température qui caractérise cette transition, qui lui, diminue lors de la substitution.

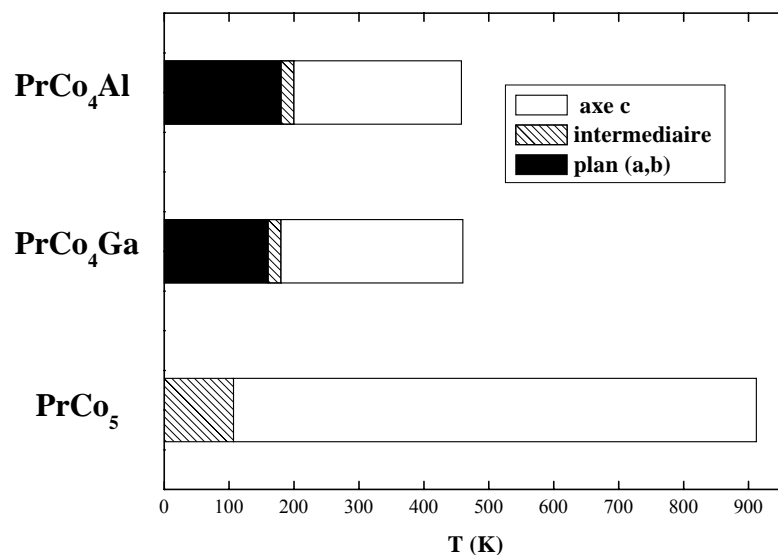


Figure 2.39. Diagrammes de phases magnétiques des composés $PrCo_5$, $PrCo_4Ga$ et $PrCo_4Al$.

Les transitions magnétiques dans les phases substituées sont accompagnées d'un effet magnéto-élastique mis en évidence grâce aux expériences de diffraction des neutrons. L'angle d'inclinaison de l'aimantation pendant la transition a été déterminé par des mesures des composantes d'aimantation en fonction de la température.

De plus, des processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) sont observés dans les isothermes d'aimantation en dessous de 60 K. Les champs critiques induisant les FOMP diminuent lors de la substitution. Le domaine thermique dans lequel ces FOMP se produisent est aussi décalé vers les basses températures.

2.8 Les composés $NdCo_4Al$ et $NdCo_4Ga$

2.8.1 Etude structurale et magnétique par diffraction des neutrons

Nous avons réalisé une analyse des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique par diffraction neutronique sur poudre. Ces expériences ont été effectuées à plusieurs températures sur les composés $NdCo_4Al$ et $NdCo_4Ga$ à l'aide des instruments D1A et D1B à l'ILL. Les résultats des analyses de Rietveld des diffractogrammes neutroniques sont résumés dans le tableau 2.11.

| | <i>NdCo₄Ga</i> | | | <i>NdCo₄Al</i> | |
|------------------------------|---------------------------|------------|-----------|---------------------------|------------|
| | 2 | 300 | 500 | 2 | 380 |
| T (K) | 2 | 300 | 500 | 2 | 380 |
| λ (Å) | 2,52 | 1,28 | 2,52 | 1,91 | 1,91 |
| Instrument | D1B | D1B | D1B | D1A | D1A |
| a (Å) | 5,054(1) | 5,072(1) | 5,085(1) | 5,055(1) | 5,082(1) |
| c (Å) | 4,020(1) | 4,023(1) | 4,025(1) | 4,035(1) | 4,039(1) |
| $\mu_{Nd\ 1a}$ (μ_B) | 3,0(1) | 0,7(1) | -- | 3,0(1) | 0,5(1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 1,1(1) | 1,1(1) | -- | 1,1(1) | 0,7(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,1(1) | 1,1(1) | -- | 1,1(1) | 0,7(1) |
| Dir. Facile Aimantation | plan (a,b) | Interm. | -- | plan (a,b) | Interm. |
| Occupation 2c (%Co) | 86 (2) | | | 100 (2) | |
| Occupation 3g (%Co) | 75 (2) | | | 67 (2) | |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 15,3 ; 4,6 | 14,3 ; 5,6 | 3,5 ; 3,0 | 3,5 ; 9,8 | 1,8 ; 6,5 |
| R_{mag} (%) ; R_{wp} (%) | 6,0 ; 8,2 | 13,0 ; 9,2 | -- ; 9,2 | 12,2 ; 16,4 | 5,9 ; 15,2 |

Tableau 2.11. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à $T = 2, 300$ et 500 K pour $NdCo_4Ga$ et à $T = 2$ et 380 K pour le composé $NdCo_4Al$.

Ces mesures confirment que la structure adoptée est de type $CaCu_5$ et que les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec nos résultats de diffraction des rayons X à 300 K, ainsi que ceux publiés précédemment [IDO90]. Une localisation préférentielle des atomes de Ga dans le site 3g a été démontrée lors des affinements de Rietveld du diffractogramme neutronique de $NdCo_4Ga$ enregistré à 500 K, en dessus de la température de Curie. A cette température, la structure cristalline est déterminée avec précision car la contribution magnétique à la diffraction des neutrons est absente. Les atomes d'aluminium préfèrent aussi occuper le site 3g. Bien que le rapport c/a augmente pour les deux composés, ce qui pourrait indiquer la présence des paires de substitution de Co (dumb-bells), les affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques permettent de réfuter cette

hypothèse. La figure 2.40 présente deux exemples de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés pour les composés $NdCo_4Al$ à 2 K (D1A) et $NdCo_4Ga$ à 300 K (D1B).

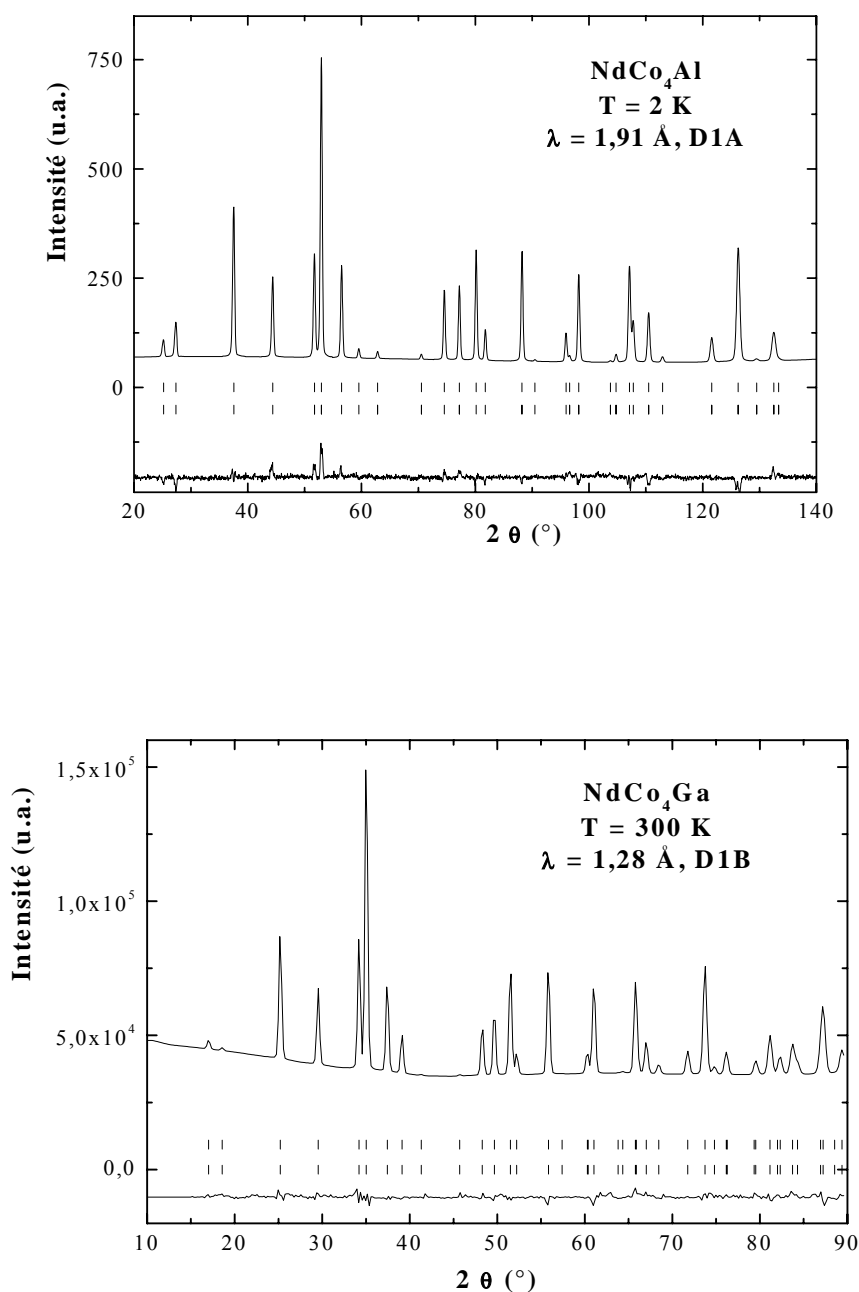


Figure 2.40. Diagrammes de diffraction neutronique des composés $NdCo_4Al$ à 2 K (en haut) et $NdCo_4Ga$ à 300 K (en bas). Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de chaque figure.

Grâce à ces expériences, nous accédons aussi aux amplitudes et directions des moments magnétiques de Co et Nd (tableau 2.11). Un couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques est confirmé lors des analyses de Rietveld, comme prévu par le modèle de Campbell pour les intermétalliques à base de terres rares légères et cobalt [CAM72]. Le moment magnétique moyen du Co dans NdCo₄Ga et NdCo₄Al est d'environ 1,1 μ_B . Cette valeur est diminuée par rapport au moment magnétique moyen du Co dans le composé NdCo₅ (1,5 μ_B) [BUR90]. Dans un paragraphe antérieur, nous avons expliqué la chute de l'aimantation à saturation lors de la substitution par une hybridation $p(\text{Ga ou Al})-d(\text{Co})$ (section 2.5.2). Cela explique la diminution du moment magnétique moyen de Co observée lors des affinements de Rietveld. Les moments magnétiques de Co dans les deux sites cristallographiques ont des valeurs très proches. Cela indique un effet négligeable de la symétrie du site et de l'environnement atomique sur les moments magnétiques de Co. De plus, ceux-là sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K. Par contre, l'évolution thermique des moments magnétiques de Nd dans chaque composé présente une forte diminution avec l'augmentation de la température. Nous constatons que les moments magnétiques de Nd ont des valeurs très proches dans les deux composés étudiés. Le moment magnétique de Nd à 2 K dans NdCo₄Al et NdCo₄Ga a une valeur de 3 μ_B . Cette amplitude est légèrement plus grande que celle déterminée par diffraction neutronique à basse température dans NdCo₅ (2,5 μ_B [BUR90]). Nos résultats d'analyses de Rietveld sont en bon accord avec les mesures magnétiques macroscopiques. La chute de l'aimantation en fonction de la température s'explique pour la majeure partie par une forte diminution du moment magnétique du néodyme.

2.8.2 Transition de réorientation de spin dans NdCo₄Al et NdCo₄Ga

Nous analyserons maintenant l'effet de la substitution sur l'anisotropie magnétocristalline dans NdCo₄Al et NdCo₄Ga. Les mesures de diffraction neutronique montrent un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b) à basse température et une direction de facile aimantation intermédiaire à 300 K. A plus haute température, les moments magnétiques sont alignés selon l'axe c. Ainsi, un phénomène de réorientation de spin a lieu autour de la température ambiante dans les composés NdCo₄Al et NdCo₄Ga. Alors, des mesures de thermodiffraction neutronique ont été réalisées sur l'instrument D1B. Les figures 2.41 et 2.42 présentent les thermodiffractogrammes neutroniques des composés NdCo₄Ga et NdCo₄Al enregistrés entre 170 et 315 K.

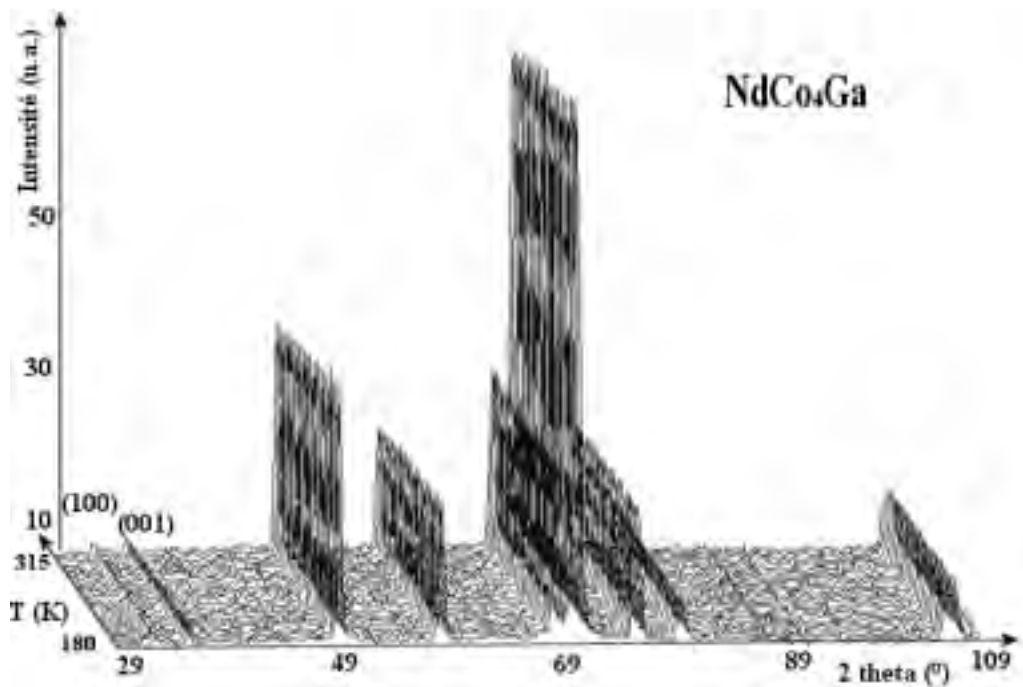


Figure 2.41. Thermodiffractogramme neutronique du composé $NdCo_4Ga$ réalisé sur l'instrument D1B dans un domaine de température de 180-315 K.

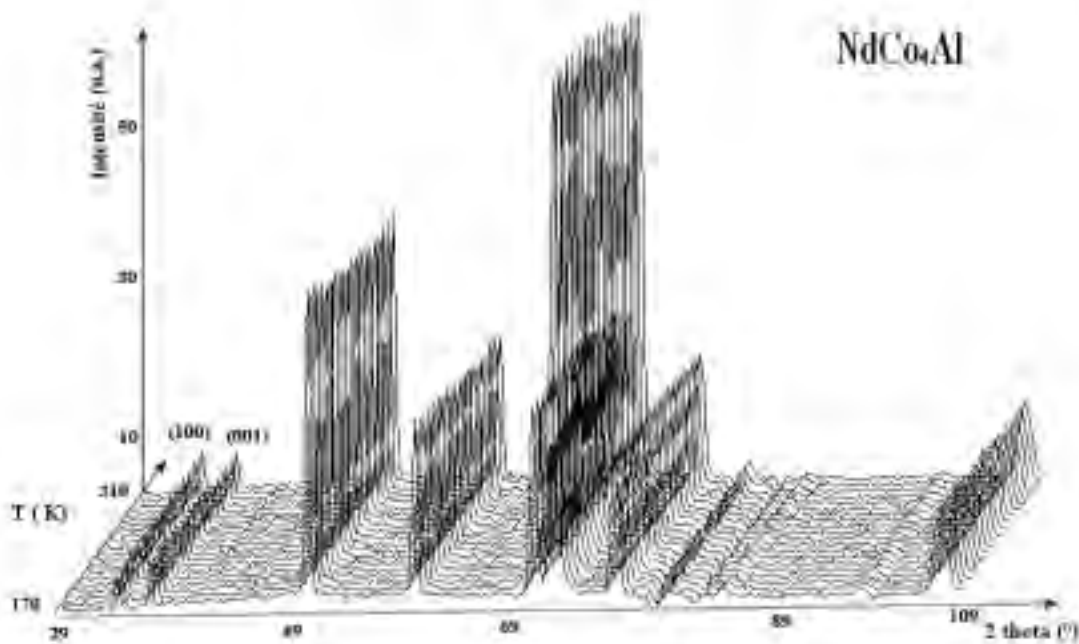


Figure 2.42. Thermodiffractogramme neutronique du composé $NdCo_4Al$ réalisé sur l'instrument D1B dans un domaine de température de 170-310 K.

A 300 K, nous retrouvons une bonne concordance entre nos résultats de diffraction neutronique et des rayons X sur des échantillons orientés sous champ magnétique.

Les indexations de pics de Bragg situés à bas angles sont indiquées pour chacune des figures. Il est intéressant d'étudier l'évolution thermique de ces pics situés à bas angle, indexés (1 0 0) et (0 0 1), car la contribution magnétique diminue fortement avec l'angle de diffraction 2θ . La variation thermique des intensités de ces pics peut mettre en valeur un changement dans la structure magnétique.

Lorsque la transition a lieu autour de la température ambiante, nos expériences de thermodiffraction qui couvrent une région de température de 170-315 K ne permettent pas d'observer visuellement un changement des intensités de deux premiers pics de Bragg, comme cela a été possible pour les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$. Cela nous a conduit à réaliser des expériences de thermodiffraction neutronique en dessus de la température ambiante pour le composé $NdCo_4Ga$. La figure 2.43 résume les variations avec la température des intensités relatives des pics de Bragg (1 0 0) et (0 0 1) dans le domaine de 170-490 K.

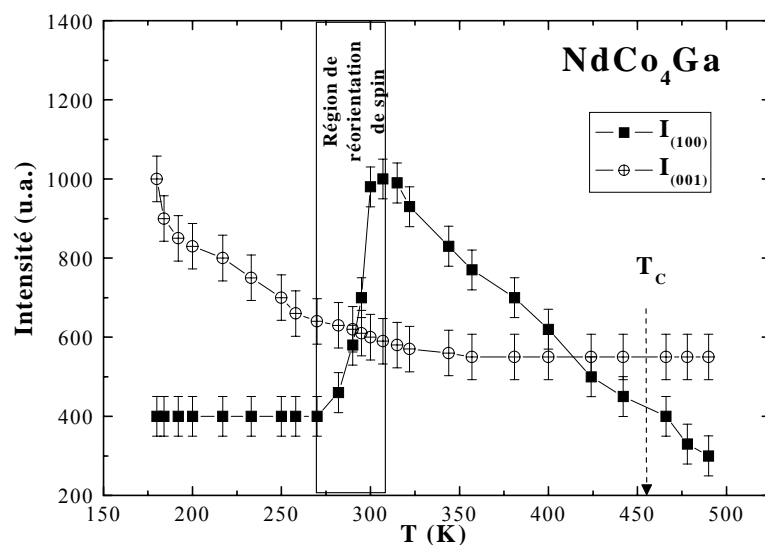


Figure 2.43. Variation thermique des intensités intégrées des pics (1 0 0) et (0 0 1) pour le composé $NdCo_4Ga$ dans le domaine de température 170-490 K.

Nous observons une réduction régulière de l'intensité du pic (0 0 1) avec la température. Au contraire l'intensité du pic (1 0 0) s'amplifie brusquement dans un intervalle de température d'environ 50 K autour de la température ambiante, pour diminuer ensuite jusqu'à 490 K. La diminution de l'intensité du pic (0 0 1) en fonction de la température résulte simplement de la réduction des moments magnétiques s'approchant de la température de

Curie. Le brusque renforcement de l'intensité du pic (1 0 0) est une conséquence de l'augmentation subite de la contribution magnétique. Cela traduit le renforcement de la contribution magnétique perpendiculaire à la direction [1 0 0]. Autrement dit, nous avons mis en évidence une augmentation de la contribution des moments magnétiques selon l'axe c. Dans l'intervalle thermique de 260-320 K, le composé NdCo₄Ga présente donc une transition de réorientation de spin. Signalons qu'il en est de même pour le composé NdCo₄Al comme l'a montré l'analyse des diagrammes de diffraction neutronique à 2 et 380 K (tableau 2.11).

Afin d'expliquer la transition de réorientation de spin dans les phases NdCo₄Al et NdCo₄Ga, nous utilisons le modèle de contributions individuelles à l'anisotropie magnétocristalline issues de sous-réseaux magnétiques de l'élément de terre rare et de cobalt. Auparavant, nous avons mis en valeur une contribution axiale à l'anisotropie du sous-réseau de cobalt (paragraphe 2.6.4). Quant aux éléments de terre rare magnétiques, leur contribution à l'anisotropie est fonction du signe et de la valeur du coefficient de Stevens de deuxième ordre α_J et du coefficient du champ cristallin A_2^0 [HUT64, FRA93]. Le paramètre A_2^0 qui caractérise l'environnement atomique de l'élément de terre rare doit être constant pour des composés isostructuraux [RAD86]. Ainsi, le signe du coefficient de Stevens de deuxième ordre α_J est déterminant pour l'anisotropie de l'élément de terre rare. α_J est négatif pour l'ion Nd³⁺, favorisant un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b), puisque le coefficient du champ cristallin A_2^0 est de signe négatif comme nous l'avons discuté au paragraphe 2.7.2.1. ***En conséquence, la compétition entre la contribution axiale du sous-réseau de Co et celle planaire du sous-réseau de Nd est à l'origine de la réorientation de spin observée.*** Il a déjà été rapporté que le composé NdCo₅ présente une transition similaire autour de la température ambiante dans l'intervalle 250-320 K [FRA93, RAD86]. Tenant compte de l'erreur expérimentale, c'est dans le même intervalle que la transition a été observée dans les composés NdCo₄Al et NdCo₄Ga. En conséquence, la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans NdCo₅ ne modifie pas sensiblement le domaine de température dans lequel cette transition a lieu. Dans la section 2.6.4, nous avons démontré que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans YCo₅ diminue fortement l'anisotropie axiale du sous-réseau de cobalt. Si l'on prend seulement en compte l'affaiblissement de l'anisotropie du sous-réseau de cobalt, une augmentation de la température de transition de réorientation de spin est attendue. Cette supposition est invalidée par nos résultats. Ainsi, la réduction de l'anisotropie du sous-réseau de cobalt lors de la substitution est accompagnée d'un changement de l'anisotropie du sous-réseau de néodyme.

L'évolution thermique des paramètres de maille du composé $NdCo_4Ga$ dans le domaine de température de 170-490 K est schématisée dans la figure 2.44. Les paramètres de maille montrent des variations linéaires en fonction de la température. Aucun effet magnétostrictif n'est mis en évidence autour de la transition de réorientation de spin, contrairement aux composés analogues à base de praséodyme.

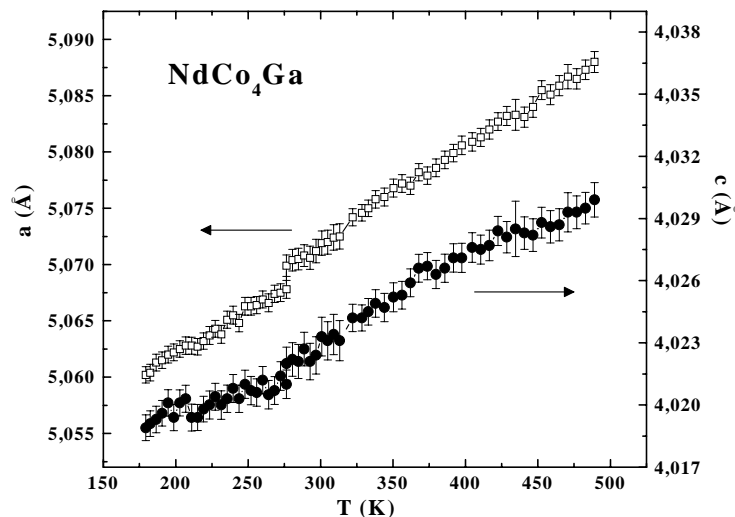


Figure 2.44. Evolution thermique des paramètres de maille du composé $NdCo_4Ga$ dans le domaine de température de 170 à 490 K.

Grâce aux expériences de diffraction des neutrons réalisées pour $NdCo_4Al$ et $NdCo_4Ga$ nous avons démontré *une localisation préférentielle des atomes substituants sur le site 3g de la structure type $CaCu_5$* . Une détermination précise des moments magnétiques sur chaque site a été réalisée. *Les mesures de thermodiffraction dans le domaine de température de 170-490 K ont permis une étude de la réorientation de spin présente dans le composé $NdCo_4Ga$. Le même phénomène se produit dans $NdCo_4Al$. La substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt influence peu la température de transition magnétique déjà présente dans la phase $NdCo_5$. Cela démontre un double affaiblissement, d'une part, de l'anisotropie axiale du sous-réseau de cobalt et, d'autre part, de l'anisotropie planaire du sous-réseau de néodyme lors de la substitution. La transition de réorientation de spin mise en évidence dans les deux composés étudiés n'est pas accompagnée d'un effet magnétostrictif.*

2.9 Les composés $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$

Les principales caractéristiques structurales et magnétiques (T_C et M_S) des phases $GdCo_4Ga$ et $GdCo_4Al$ ont déjà été étudiées dans les sections antérieures (les paragraphes 2.4 et 2.5). Nous étudierons maintenant d'autres propriétés magnétiques des composés $GdCo_4Ga$ et $GdCo_4Al$ tant macroscopiques que microscopiques.

2.9.1 Propriétés magnétiques macroscopiques

Tout d'abord, notre but est d'étudier les effets de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $GdCo_5$ sur d'autres propriétés magnétiques macroscopiques, telles que la direction de facile aimantation, la température de compensation ou le moment effectif du cobalt dans l'état paramagnétique.

2.9.1.1 Direction de facile aimantation

Dans les composés Gd-Co, l'anisotropie magnétocristalline est uniquement due à la contribution du sous-réseau de cobalt car les ions de gadolinium se trouvent dans l'état S et présentent donc un moment orbital nul. Ainsi, la direction de facile aimantation est imposée par le sous-réseau de cobalt comme dans les composés analogues à base d'yttrium. Rappelons que dans les phases YCo_4Al et YCo_4Ga , la direction de facile aimantation est selon l'axe c dans tout l'intervalle d'ordre magnétique. La même direction de facile aimantation est attendue dans les composés $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$. Les expériences de diffraction des rayons X effectuées à 300 K sur ces échantillons orientés sous champ magnétique nous informent sur la direction de facile aimantation. Pour une géométrie de diffraction en réflexion et un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon, l'existence de pics de Bragg indexés uniquement $(0\ 0\ l)$ dans les diffractogrammes X correspond à une direction de facile aimantation selon l'axe c. En conclusion, ces mesures confirment une direction de facile aimantation uniaxiale à 300 K comme nous l'avions présumé auparavant. De plus, les expériences thermomagnétiques présentent seulement une transition d'un ordre ferrimagnétique à l'état paramagnétique. Nous concluons que la direction de facile aimantation dans les composés $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$ suit l'axe c en dessous de la température d'ordre.

2.9.1.2 Le moment magnétique effectif du cobalt

Nous avons eu recours à des mesures de susceptibilité dans l'état paramagnétique afin de déterminer le moment magnétique effectif de Co dans le composé GdCo₄Al. Au-dessus de la température de Curie, la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss : $\chi = C / (T - \theta)$. Généralement, le moment effectif de Gd est 7,98 μ_B représentant la valeur de l'ion libre Gd³⁺. On peut en déduire ainsi, l'amplitude du moment effectif de Co. Celui là est de 2,4 ($\pm 0,1$) μ_B , valeur qui est réduite par rapport à la valeur du moment effectif de Co dans le cobalt métallique ou dans le composé YCo₄Al.

2.9.1.3 Température de compensation

Une autre propriété magnétique importante propre aux composés ferrimagnétiques est la température de compensation (T_{Comp}). Elle est définie comme la température à laquelle les aimantations des deux sous-réseaux magnétiques se compensent exactement. Leurs normes deviennent égales, l'aimantation macroscopique est donc nulle. La température de compensation est en dessous de 100 K et d'environ 300 K dans GdCo₅ et GdCo₄M, respectivement. Une augmentation de la T_{Comp} est mise en évidence lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans GdCo₅. En supposant une aimantation du sous-réseau de Gd de 7 μ_B , cette augmentation de la T_{Comp} traduit une diminution de l'aimantation du sous-réseau de cobalt, comme nous l'avons démontré auparavant (paragraphe 2.5.2).

Jusqu'à maintenant nous avons discuté les effets des différentes substitutions au cobalt sur les propriétés magnétiques macroscopiques en utilisant des mesures magnétiques spécifiques aux matériaux massifs. Afin de déterminer les caractéristiques magnétiques microscopiques, d'autres types de mesures doivent être effectuées. Généralement, les composés à base de gadolinium ne se prêtent pas aux expériences de diffraction neutronique à cause de la grande section d'absorption de Gd dans le domaine d'énergie de neutrons thermiques. Par exemple, pour une énergie de neutrons de 25,30 meV, la section efficace d'absorption de Gd est 49700 barns [SEA92]. Néanmoins, en choisissant une valeur de l'énergie incidente de 250 meV, cette section efficace d'absorption de neutrons est suffisamment faible pour permettre une observation précise des excitations magnétiques par la méthode de diffusion inélastique des neutrons.

2.9.2 Interactions d'échange 3d-4f dans $GdCo_5$, $GdCo_4M$ et $GdCo_4B$

2.9.2.1 Diffusion inélastique des neutrons

La méthode de diffusion inélastique des neutrons est un outil puissant afin d'étudier l'interaction entre les deux sous-réseaux magnétiques dans différents composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition 3d [LOE91, LOE94, LOE96].

Généralement, les spectres de diffusion inélastique des neutrons sont très complexes à cause des transitions entre les différents niveaux d'énergie atomiques de terre rare (qui se trouvent dégénérés par l'interaction électrostatique avec le champ cristallin). Appliquée sur des échantillons contenant du gadolinium, où les effets du champ cristallin sont absents, la diffusion inélastique présente l'avantage de déterminer directement le champ moléculaire agissant sur les moments de spin des atomes de terre rare. Ce qui est réalisable par la mesure directe du transfert d'énergie dû aux transitions entre différents niveaux d'énergie atomiques de Gd à de petits vecteurs de diffusion \mathbf{Q} .

Nous avons choisi d'élargir notre étude portant sur les composés $GdCo_4Ga$ et $GdCo_4Al$ en analysant aussi par cette méthode le composé $GdCo_4B$ ainsi que la phase de référence $GdCo_5$. Notre but est de déterminer les effets des différentes substitutions d'éléments p (B, Al et Ga) au cobalt dans $GdCo_5$ sur le couplage magnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur l'instrument de haute résolution énergétique HET avec une énergie incidente de 250 meV (détails dans le chapitre 1). Ces expériences ont été effectuées à 4 K sur tous les composés étudiés.

Les spectres de diffusion inélastique des neutrons réalisés sont représentés sur les figures 2.45-48. L'aire hachurée en bas des figures 2.45-48 a) représente le bruit de fond de chaque spectre.

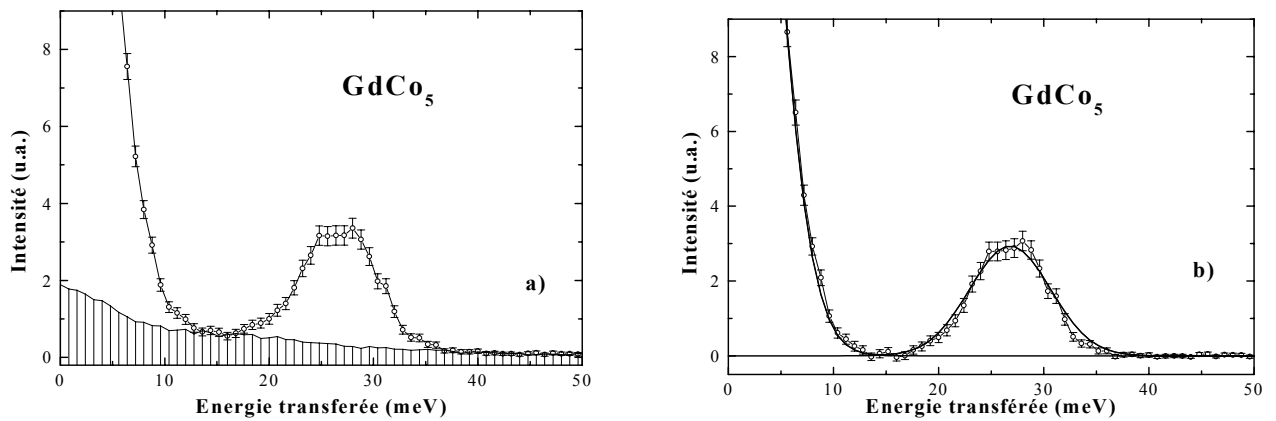


Figure 2.45. Spectre de diffusion inélastique des neutrons du composé $GdCo_5$.

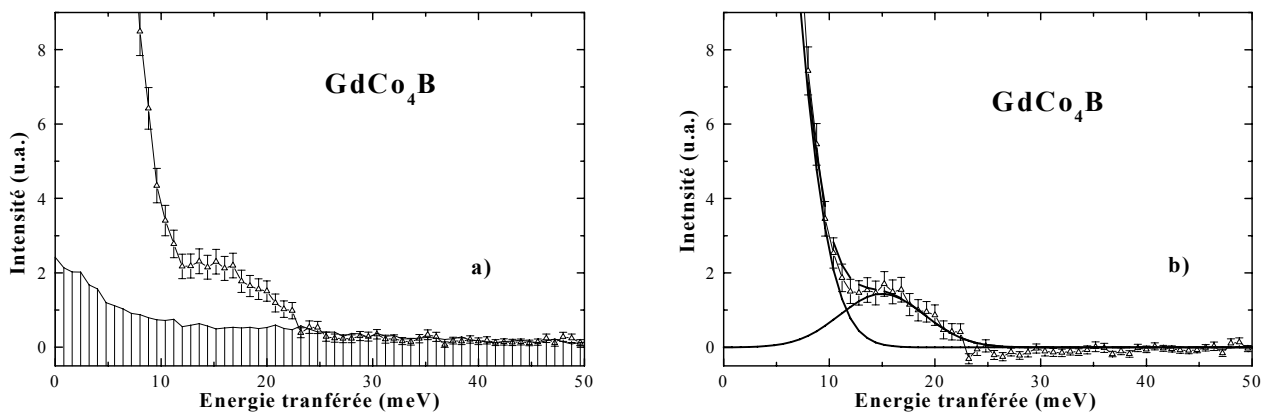


Figure 2.46. Spectre de diffusion inélastique des neutrons du composé $GdCo_4B$.

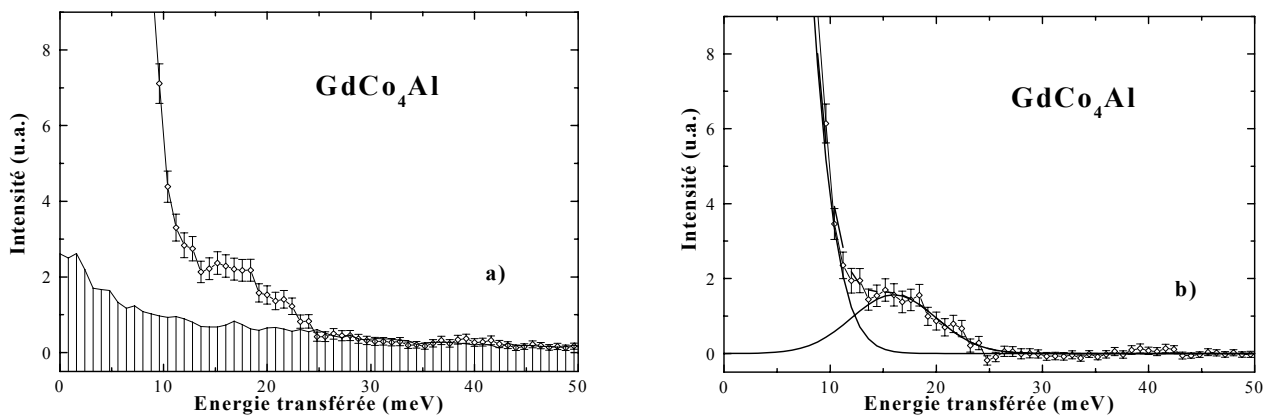


Figure 2.47. Spectre de diffusion inélastique des neutrons du composé $GdCo_4Al$.

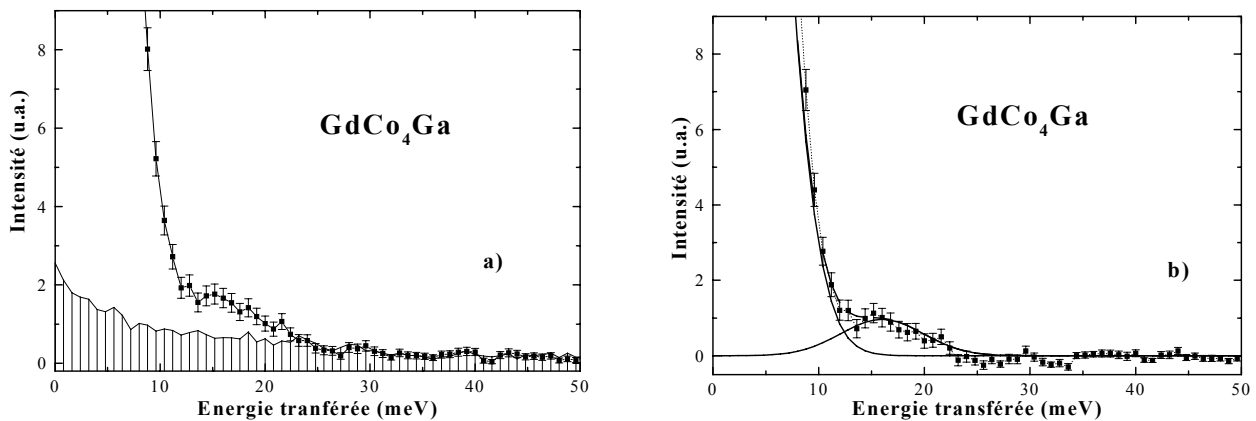


Figure 2.48. Spectre de diffusion inélastique des neutrons du composé $GdCo_4Ga$.

Cette aire hachurée reproduit la forme des spectres enregistrés à l'aide de deux bancs de détecteurs situés à grands angles, afin de couvrir le domaine angulaire de $110-125^\circ$ et $130-140^\circ$. En effet, à grands angles, la contribution magnétique à la diffusion est négligeable ce qui nous permet d'utiliser ces spectres pour modéliser le bruit de fond non-magnétique.

Dans les spectres enregistrés, la contribution dominante appartient aux pics sans transfert d'énergie, autrement dit, au pic élastique. Ces pics élastiques ne présentent pas d'intérêt particulier ici, ils ont servi de références pour déterminer la résolution instrumentale (en énergie). Cependant, nous observons l'existence d'autres pics inélastiques à des énergies de transfert positives, dénommés des pics inélastiques. Dans ce contexte, une énergie de transfert positive représente une perte d'énergie de neutrons incidents pendant le processus de diffusion dans la matière. La méthode des moindres carrés a été utilisée pour l'ajustement du profil des deux pics observés : élastique et inélastique. Après la soustraction du bruit de fond des données de diffusion inélastique, nous obtiendrons un spectre corrigé prêt à être affiné à l'aide de deux courbes gaussiennes. Les figures 2.45-48 b) montrent les affinements de données après la soustraction du bruit de fond à l'aide d'un profil gaussien. Pour l'alliage de départ $GdCo_5$ le pic inélastique est bien séparé du pic élastique (figure 2.45) ce qui permet un affinement très satisfaisant du profil des pics. Au contraire, dans les composés substitués, le pic inélastique apparaît très près du pic élastique ce qui rend plus difficile l'affinement du profil des pics. La largeur à mi-hauteur des deux pics présents dans les spectres de diffusion inélastique est typiquement de 8 meV.

Les expériences de diffusion inélastique sur différents composés $3d-4f$ ont démontré l'existence de trois modes d'excitations magnétiques : deux fortement dispersifs ($3d-3d$ et $3d-4f$) et un non-dispersif ($4f-4f$) [LOE91, LOE96]. La figure 2.49 présente le schéma de différentes excitations magnétiques dans les intermétalliques Gd-Co.

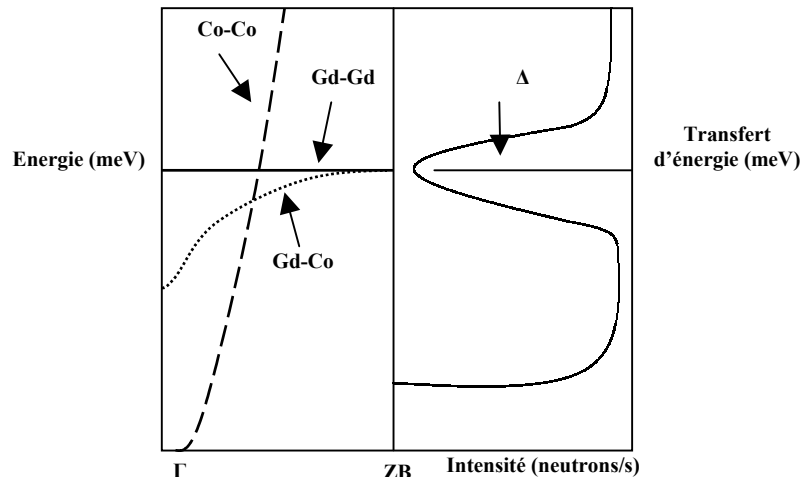


Figure 2.49. Schéma des excitations magnétiques dans les intermétalliques Gd-Co montrant l'apparition du pic inélastique situé à une position énergétique Δ .

Le mode non-dispersif (plat) Gd-Gd représente la réponse d'un atome de Gd à l'action du champ cristallin et du champ magnétique des ions situés dans le proche voisinage. Donc, l'existence du pic inélastique peut être interprétée comme l'excitation du mode non-dispersif. Cela correspond à la précession du moment magnétique de spin des atomes de gadolinium dans le champ d'échange des moments magnétiques de spin des atomes voisins. La position énergétique du pic inélastique, Δ , est reliée au champ moléculaire B_{mol}^{Gd} agissant sur le moment magnétique de spin de Gd par la relation suivante :

$$\Delta = \mu_B g_{Gd} B_{mol}^{Gd} \quad (2.3)$$

où $g_{Gd} = 2$ et μ_B est le magnéton de Bohr.

Ainsi, les mesures de diffusion inélastique permettent d'accéder à la valeur du champ moléculaire agissant sur les spins des atomes de gadolinium. Les valeurs du transfert d'énergie (Δ) et du champ moléculaire (B_{mol}^{Gd}) dans les différents composés étudiés sont rassemblées dans le tableau 2.12. Nous remarquons que la substitution du bore, de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans le composé $GdCo_5$ diminue fortement le champ moléculaire agissant sur le moment magnétique de spin de Gd.

| Composé | Δ (meV) | B_{mol}^{Gd} (T) |
|----------------------------------|----------------|--------------------|
| <i>GdCo₅</i> | 27(0.6) | 233(5) |
| <i>GdCo₄B</i> | 15(1.5) | 130(10) |
| <i>GdCo₄Al</i> | 16(1.5) | 138(10) |
| <i>GdCo₄Ga</i> | 16(1.5) | 138(10) |

Tableau 2.12. Résultats des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur les composés $GdCo_5$, $GdCo_4B$, $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$ réalisés à 4 K.

La valeur du champ moléculaire B_{mol}^{Gd} pour $GdCo_5$ est en très bon accord avec le résultat obtenu par Loewenhaupt utilisant la même méthode [LOE94]. A notre connaissance, aucune étude similaire n'a été rapportée dans la littérature pour les composés substitués. Les valeurs du champ moléculaire B_{mol}^{Gd} ainsi calculées comportent la contribution majeure du champ moléculaire produit par le sous-réseau de cobalt qui détermine aussi la température de Curie de ces composés. Cependant, une faible contribution est attribuée au champ moléculaire du sous-réseau de gadolinium. Dans cette approche le champ moléculaire agissant sur les spins de Gd est décrit par la formule :

$$B_{mol}^{Gd} = n_{Gd-Co} M_{Co} + n_{Gd-Gd} M_{Gd} \quad (2.4)$$

où n_{Gd-Co} est le coefficient macroscopique du champ moléculaire entre les deux sous-réseaux magnétiques, n_{Gd-Gd} est le coefficient macroscopique du champ moléculaire propre au sous-réseau de terre rare, M_{Co} et M_{Gd} sont les aimantations des deux sous-réseaux magnétiques. Afin de vérifier la validité de nos résultats, d'autres méthodes de calcul du champ moléculaire agissant sur les spins de Gd ont été mises en œuvre.

2.9.2.2 Autres méthodes de détermination du champ moléculaire B_{mol}^{Gd}

Afin de comparer la force du champ moléculaire B_{mol}^{Gd} dans les différents composés étudiés, nous utilisons le coefficient macroscopique du champ moléculaire entre les sous-réseaux magnétiques, n_{Gd-Co} (relation 2.3). Pour confirmer la validité de nos résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons, nous avons eu recours aux différentes méthodes de détermination de ce coefficient. Parmi celles-ci nous avons utilisé la détermination de n_{Gd-Co} à partir des températures d'ordre [DUC97] ainsi que la méthode d'affinement de la dépendance thermique du moment magnétique de Gd, $M_{Gd}(T)$, par une fonction de Brillouin [DUC93, THA96c].

La méthode de détermination du coefficient d'échange entre les deux sous-réseaux magnétiques **à partir des températures d'ordre** nécessite un calcul basé sur la modélisation

des interactions d'échange par l'intermédiaire du champ moléculaire. Les détails du modèle à deux sous-réseaux magnétiques se trouvent dans la référence [DUC97]. Cette démarche implique d'abord la détermination du coefficient microscopique d'échange entre les sous-réseaux magnétiques, A_{Gd-Co} , afin de calculer le coefficient macroscopique d'échange entre les sous-réseaux magnétiques n_{Gd-Co} . La formule utilisée pour le calcul de A_{Gd-Co} est :

$$\frac{A_{Gd-Co}}{k_B} = \sqrt{\frac{9(T_C - T_{Gd})(T_C - T_{Co})}{4Z_{Gd-Co}Z_{Co-Gd}G_{Gd}G_{Co}}} \quad (2.5)$$

où : T_C est la température de Curie du composé,

T_{Gd} est la contribution des interactions d'échanges Gd-Gd à la température de Curie,

T_{Co} est la contribution des interactions d'échanges Co-Co à la température de Curie,

Z_{Gd-Co} est le nombre moyen de Co proches voisins d'atome de Gd,

Z_{Co-Gd} est le nombre moyen de Gd proches voisins d'atome de Co,

G_{Gd} est le facteur de de Gennes de l'atome de Gd,

G_{Co} est le facteur de de Gennes de l'atome de Co et est égale à $(\mu_{eff_Co})^2/4$.

La contribution des interactions d'échange Gd-Gd est généralement évaluée à partir de la température d'ordre du composé GdNi₂ pour lequel on suppose que les atomes de nickel ne sont pas porteurs des moments magnétiques localisés [DUC93], mais on peut souvent la négliger [LIU94]. Selon les auteurs, diverses valeurs de la contribution du sous-réseau de terre rare à la température ont été choisi : $T_{Gd} = 0$ K [LIU94], 76 K [THA98b] ou 154 K [DUC92]. Lors de nos calculs, nous avons choisi de négliger cette contribution. La contribution Co-Co est considérée égale à la température d'ordre du composé analogue à base d'yttrium.

Les termes Z_{Co-Gd} et Z_{Gd-Co} représentent le nombre moyen d'atomes proches voisins sur les différents sites cristallographiques de Gd et Co. Ils dépendent de la structure cristalline adoptée par chaque composé et leur valeur est indiquée dans le tableau 2.13.

| | <i>GdCo₅</i> | <i>GdCo₄Al</i> | <i>GdCo₄Ga</i> | <i>GdCo₄B</i> |
|----------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Structure type | CaCu ₅ | CaCu ₅ | CaCu ₅ | CeCo ₄ B |
| Z_{Gd-Co} | 18 | 14 | 14 | 15 |
| Z_{Co-Gd} | 3,6 | 3,5 | 3,5 | 3,75 |

Tableau 2.13. Nombre de Co premiers voisins d'atomes de Gd, Z_{Gd-Co} , et nombre de Gd premiers voisins d'atomes de Co, Z_{Co-Gd} , dans les composés Gd-Co étudiés.

Les composés GdCo₄Al et GdCo₄Ga adoptent la structure de type CaCu₅. Dans le calcul de $Z_{\text{Co-Gd}}$ et $Z_{\text{Gd-Co}}$, nous avons tenu compte de l'occupation préférentielle des atomes d'aluminium ou du gallium pour le site 3g. Le composé GdCo₄B cristallise dans la structure type CeCo₄B qui est une surstructure de la structure CaCu₅ et le bore se localise préférentiellement dans le site 2c.

Le coefficient microscopique d'échange $A_{\text{Gd-Co}}$, ainsi calculé, le coefficient macroscopique d'échange $n_{\text{Gd-Co}}$, est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$n_{\text{Gd-Co}} = Z_{\text{Gd-Co}} A_{\text{Gd-Co}} \frac{g_{\text{Gd}} - 1}{g_{\text{Gd}} \mu_B^2 N_{\text{Co}}} \quad (2.6)$$

où : $g_{\text{Gd}} = 2$ et N_{Co} est le nombre d'atomes de Co dans la maille (5 et 4 pour GdCo₅ et GdCo₄M, quel que soit l'élément substituant).

Cette méthode est simple et utilisable pour la plupart des composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition 3d. Mais, elle fournit de bons résultats lorsque l'erreur expérimentale sur la détermination des températures d'ordre T_C et T_{Co} est minimale.

Une autre approche possible de calcul du coefficient macroscopique d'échange $n_{\text{Gd-Co}}$, est basée sur l'ajustement de la **variation thermique du moment magnétique de Gd par une fonction de Brillouin** [LIU94, THA96c]. Cette méthode suppose que la variation thermique de l'aimantation du sous-réseau de Co dans les composés GdCo₄M est similaire à celle mesurée dans le composé analogue à base d'yttrium. La variation thermique du moment magnétique de Gd dans les composés GdCo₄Al et GdCo₄Ga est obtenue par la relation :

$$M_{\text{Gd}}(T/T_C) = M_S(\text{GdCo}_4\text{M})(T/T_C) - M_S(\text{YCo}_4\text{M})(T/T_C) \quad (2.7)$$

L'évolution thermique du moment magnétique de Gd suit une fonction de Brillouin :

$$M_{\text{Gd}}(T) / M_{\text{Gd}}(0) = B_J(g_{\text{Gd}} J \mu_B B_{\text{mol}} / k_B T) \quad (2.8)$$

où $g_{\text{Gd}} = 2$, $J = 7/2$, $M_{\text{Gd}}(0) = 7 \mu_B$ et $B_{\text{mol}} = n_{\text{Gd-Co}} M_{\text{Co}}(T)$.

Ces ajustements basés sur la méthode des moindres carrés sont présentés dans la figure 2.50 pour les composés GdCo₄Ga et GdCo₄Al.

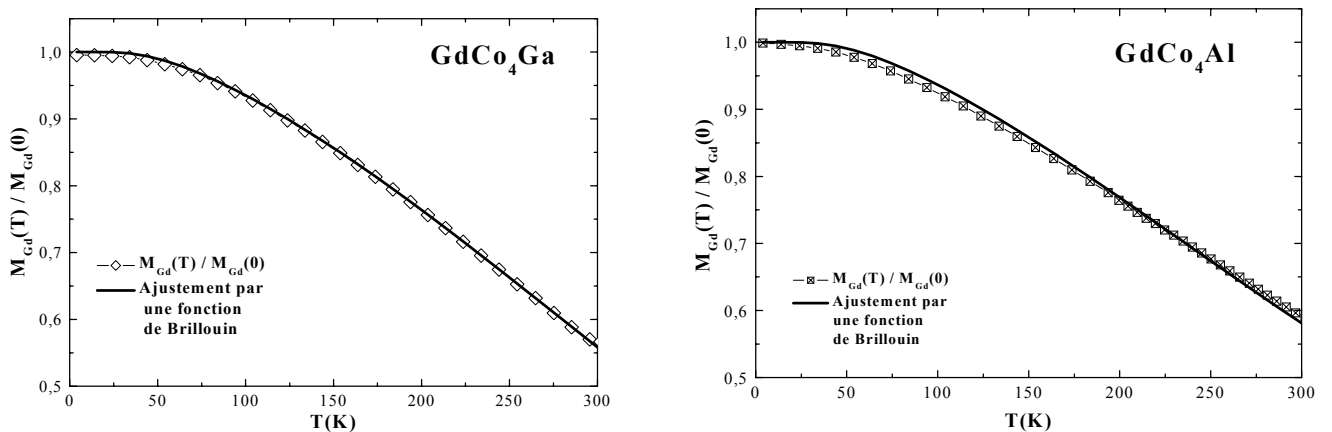


Figure 2.50. Ajustements des variations thermiques de $M_{Gd}(T) / M_{Gd}(0)$ par une fonction de Brillouin dans les composés $GdCo_4Ga$ (à gauche) et $GdCo_4Al$ (à droite).

Les composés présentant une température de compensation sont des bons candidats pour l'utilisation de cette méthode. Pour cette raison, la méthode est connue aussi sous le nom de l'analyse des températures de compensation.

2.9.2.3 Discussions

Les résultats obtenus pour les composés $GdCo_5$, $GdCo_4B$, $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$ en utilisant les trois méthodes décrites auparavant sont rassemblés dans le tableau 2.14.

| | <u>Diffusion inélastique des neutrons</u> | | <u>Analyse de température de Curie</u> | | <u>Ajustement de $M_{Gd}(T)/M_{Gd}(0)$ par une fonction de Brillouin</u> | |
|----------------------------------|---|--------------------------------|--|--------------------------------|---|--------------------------------|
| | n_{Gd-Co} ($T/(\mu_B/f.u.)$) | A_{Gd-Co} ($10^{-23}J$) | n_{Gd-Co} ($T/(\mu_B/f.u.)$) | A_{Gd-Co} ($10^{-23}J$) | n_{Gd-Co} ($T/(\mu_B/f.u.)$) | A_{Gd-Co} ($10^{-23}J$) |
| <i>GdCo₅</i> | 28,5(1,0) | 14,7(5) | 29* | 14,9* | -- | -- |
| <i>GdCo₄B</i> | 32(4) | 16 (2) | 29,7 | 14,7 | -- | -- |
| <i>GdCo₄Al</i> | 27(4) | 14,3(2,1) | 19,6 | 10,4 | 30(4) | 15,8 |
| <i>GdCo₄Ga</i> | 27(4) | 14,3(2,1) | 14 | 7,4 | 28(4) | 15 |

Tableau 2.14. Coefficients d'échange macroscopique, n_{Gd-Co} , et microscopique, A_{Gd-Co} , déterminés par différentes méthodes pour les composés $GdCo_5$, $GdCo_4B$, $GdCo_4Al$ et $GdCo_4Ga$. Les valeurs marquées avec un astérisque sont prises dans la référence [DUC93].

Une analyse pour chaque composé sera détaillée ci dessous.

- Pour GdCo₅, nous constatons un très bon accord entre les résultats de diffusion inélastique des neutrons et ceux déduits par une analyse de température de Curie dans la référence [DUC93]. La méthode d'ajustement de $M_{Gd}(T) / M_{Gd}(0)$ par une fonction de Brillouin n'a pas été appliquée dans ce cas. La diffusion inélastique des neutrons est sensible à la contribution majeure du champ moléculaire produit par le sous-réseau de cobalt, mais aussi à celle du champ moléculaire dû au sous-réseau de gadolinium, comme il a été discuté précédemment (formule 2.4). Cela peut donc conduire à surestimer légèrement la valeur du coefficient d'échange macroscopique. Il est possible d'accéder directement au coefficient du champ moléculaire entre les deux sous-réseaux magnétiques n_{Gd-Co} , grâce aux expériences d'aimantation en champ magnétique intense effectuées sur des poudres libres (HFFP en anglais, « High Field Free Powder »). Pour une description complète de cette méthode, se reporter aux références [LIU94, DUC97]. Ensuite, le champ moléculaire est obtenu en utilisant la formule :

$$B_{mol}^{HFFP} = n_{Gd-Co} M_{Co} \quad (2.9)$$

où $M_{Co} = |M_s - M_{Gd}|$ (μ_B) et $M_{Gd} = 7 \mu_B$ selon Liu *et al.* [LIU94].

Le résultat obtenu par cette méthode indique une valeur de $B_{mol}^{HFFP} = 240$ T pour le composé GdCo₅ [LIU94]. Si nous comparons cette valeur avec le résultat que nous avons obtenu par diffusion inélastique des neutrons de 233 T (voir tableau 2.12), nous constatons un excellent accord. Cela nous permet donc de conclure que dans GdCo₅, la contribution du champ moléculaire propre au sous-réseau de terre rare est négligeable, comme cela a été déjà suggéré dans la référence [LOE94]. Cette conclusion est peu surprenante car il est bien connu que le couplage Gd-Gd est très faible dans les composés RCo₅.

- Pour le composé GdCo₄B, nous retrouvons des valeurs de coefficients d'échange obtenus par diffusion inélastique des neutrons supérieures à celles calculées par l'analyse de la température d'ordre. La différence peut être due au fait que la méthode de diffusion inélastique des neutrons est sensible à deux contributions au champ moléculaire agissant sur les spins de gadolinium, comme nous en avons discuté auparavant. Une comparaison avec les mesures de HFFP réalisées sur le composé GdCo₄B pourrait nous confirmer cette hypothèse. Ces expériences montrent une valeur du champ moléculaire de 105 T [LIU94], valeur

inférieure à notre résultat (130 T) obtenue par diffusion inélastique des neutrons (voir le tableau 2.12). En supposant que la faible contribution du sous-réseau de terre rare soit la seule source de différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes, la valeur de $B_{\text{mol}} = 25$ T, déterminée par la simple différence, peut estimer cette faible contribution. Afin d'estimer si ce résultat est correctement interprété, nous le comparons avec la valeur calculée par la relation suivante, comme cela a été suggéré par Liu [LIU94] :

$$B_{\text{mol}}^{\text{Gd-Gd}} = (3 k_B T_C) / [g_{\text{Gd}} (J+1) \mu_B] \quad (2.10)$$

où T_C est la température de Curie dans GdNi_2 , $g_{\text{Gd}} = 2$ et $J = 7/2$.

Ce calcul donne un résultat de 34 T. Même si la différence est significative, l'ordre de grandeur reste le même. Ce résultat crédibilise notre interprétation concernant la contribution du sous-réseau de terre rare au champ moléculaire agissant sur les spins de gadolinium. Les expériences de diffusion neutronique réalisées sur le composé GdCo_4B , sont donc sensibles à deux contributions au champ moléculaire agissant sur les spins de Gd : une première prépondérante issue du sous-réseau de cobalt et une deuxième, très faible, due au sous-réseau de terre rare. Cela explique les valeurs supérieures des coefficients d'échange déterminées par diffusion inélastique des neutrons par rapport aux résultats issus d'analyse des températures d'ordre. Il est à noter que cette dernière analyse donne des résultats en très bon accord avec ceux publiés dans la référence [DUC93]. Rappelons que cette méthode n'est applicable que si l'erreur expérimentale dans la détermination des températures d'ordre est minime par rapport à la différence entre les températures de Curie du composé étudié et de l'isotype à base d'yttrium. Ce qui est respecté ici, car les T_C des composés GdCo_4B et YCo_4B sont 503 et 378 K, respectivement. Donc, dans le cas du composé GdCo_4B , l'analyse des températures d'ordre prédit des valeurs des coefficients d'échange entre les sous-réseaux magnétiques en très bon accord avec les résultats obtenus par Liu *et. al.* en utilisant la méthode HFFP [LIU94].

- Dans le cas des composés GdCo_4Al et GdCo_4Ga , nous remarquons un désaccord important entre les mesures de diffusion inélastique des neutrons et les analyses des températures de Curie. Une comparaison entre nos résultats et des mesures de HFFP pourrait nous informer si la contribution du sous-réseau de terre rare au champ moléculaire agissant sur les spins de Gd doit être prise en compte. Mais, aucune mesure de HFFP sur ces composés n'a été publiée, nous ne pouvons donc pas trancher sur ce problème comme cela a été possible dans le cas des composés GdCo_5 et GdCo_4B . Nous proposons maintenant une simple

comparaison entre les résultats de diffusion inélastique des neutrons et ceux issus de l'analyse des températures d'ordre, ainsi qu'une discussion des possibles sources de désaccord. Une différence similaire a déjà été rapportée pour le composé GdFe₂ dans la référence [GIV99]. Givord a proposé une explication possible de ce désaccord. Celui-là devient d'autant plus important que la concentration en métal 3d diminue. Généralement, les expériences de diffusion inélastique des neutrons sont réalisées à basse température où les interactions entre les deux sous-réseaux magnétiques atteignent leur maximum. Ces interactions diminuent avec l'augmentation de la température ce qui semble indiquer que la méthode de calcul à base de la T_C est donc sensible à des interactions d'échange entre les sous-réseaux magnétiques beaucoup diminués. Une différence systématique entre les valeurs du coefficient microscopique d'échange est observée dès lors que la concentration en métal de transition 3d (et donc la T_C) diminue. De plus, rappelons que la méthode basée sur les températures d'ordre est applicable si l'erreur expérimentale dans la détermination des températures d'ordre est minimale par rapport à la différence entre les températures de Curie du composé étudié et celui analogue à base d'yttrium. Tenant compte de cela, le désaccord le plus prononcé est trouvé pour GdCo₄Ga. Les valeurs de T_C des composés GdCo₄Ga et YCo₄Ga sont 500 et 453 K et celles des composés GdCo₄Al et YCo₄Al sont 548 et 473 K, respectivement. Incontestablement, la différence entre les T_C des composés RCo₄Ga est deux fois inférieure à celle des phases RCo₄Al, ce qui semble confirmer que la méthode des températures d'ordre est très sensible à cette différence et donne des résultats qui doivent être interprétés avec beaucoup de précautions. ***Par conséquent, la méthode de calcul basée sur l'analyse de la T_C fournit des valeurs sous-estimées dans le cas des composés GdCo₄Al et GdCo₄Ga. C'est pourquoi ce type d'approche n'a pas été étendu aux composés RCo₄M.*** Au contraire, la méthode d'ajustement de la variation thermique du moment magnétique de gadolinium par une fonction de Brillouin donne de meilleurs résultats. Nous obtenons ainsi une valeur du paramètre n_{Gd-Co} indépendante de la température mais les résultats semblent surestimés par rapport à ceux déterminés par diffusion inélastique des neutrons. Etant donné que des mesures de HFFP ne sont pas encore disponibles pour ces composés et que les analyses des températures d'ordre fournissent des valeurs sous-estimées, les résultats de diffusion inélastique donnent ici l'évaluation la plus fiable du coefficient macroscopique d'échange entre les sous-réseaux magnétiques : n_{Gd-Co} = 27 T/(μ_B/f.u.) pour les composés GdCo₄Al et GdCo₄Ga.

2.9.2.4 Effet de l'hybridation 3d-p

Nous présentons maintenant les effets des éléments substituants au cobalt tels que le bore, l'aluminium ou le gallium sur les interactions d'échange 3d-4f. Dans les composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de cobalt il existe trois types d'interactions d'échange : 4f-4f, 3d-3d et 3d-4f. Les interactions 3d-3d entre les moments magnétiques de cobalt sont directes, contrairement aux interactions 4f-4f et 3d-4f qui sont indirectes. Généralement, les interactions 4f-4f sont négligeables. Les interactions indirectes 3d-4f se réalisent par une combinaison des interactions inter-atomiques 4f-5d et intra-atomiques 3d-5d [CAM72]. Autrement dit, le couplage 3d-4f est dû à l'hybridation 3d-5d et aux interactions d'échange locales 4f-5d. Ce modèle est applicable aux systèmes binaires présentant seulement l'hybridation 3d-5d. Les composés RCo_4M sont des phases pseudo-binaires. La présence des éléments substituants tels que le bore, l'aluminium ou le gallium complique le schéma simple d'hybridation des composés binaires. Les électrons de valence des éléments substituants induisent des hybridations supplémentaires : 3d-p et 5d-p. Nous étions donc intéressés à suivre l'effet de l'hybridation 3d-p sur les interactions d'échange 3d-4f dans les composés $GdCo_4M$ et $GdCo_4B$. Afin de comparer la force des interactions d'échange entre deux sous-réseaux magnétiques dans différents composés, l'utilisation du coefficient microscopique d'échange est plus appropriée.

Des études antérieures concernant les séries $GdCo_{5-x}B_x$ [DUC92, DUC95, MAR01] et $GdCo_{5-x}Al_x$ [THA98b] ont mis en évidence une réduction du coefficient microscopique d'échange 3d-4f en fonction de la concentration de l'élément de substitution. Cela dévoile les influences des électrons de valence (des éléments substituants) sur le remplissage de la bande 3d du cobalt. Ces électrons p réduisent la densité d'états 3d au niveau de Fermi par l'hybridation 3d-p. En conséquence, le moment du cobalt diminue, produisant ensuite une chute de l'hybridation 3d-5d. Cela détermine une réduction du paramètre du couplage d'échange 3d-4f d'autant plus importante que la concentration en bore ou en aluminium augmente. Ces études démontrent une légère diminution, ou même des interactions d'échange entre les sous-réseaux de Gd et Co quasi-constantes pour les composés $GdCo_5$ et $GdCo_4B$. En augmentant la concentration en bore jusqu'à $x = 2$, le couplage d'échange 3d-4f diminue fortement [DUC97]. Quant à la série $GdCo_{5-x}Al_x$, une réduction continue du couplage d'échange 3d-4f est mise en évidence lors de la substitution de l'aluminium au cobalt lorsque $x \leq 1,8$ [THA98b].

Nos analyses concernent seulement les phases GdCo₅, GdCo₄B et GdCo₄M les concentrations intermédiaires ou supérieures ne font pas l'objet de nos études.

Le coefficient d'échange microscopique $A_{\text{Gd-Co}}$ présente les valeurs suivantes 14,9 ; 14,7 et 14,3 10^{-23} J pour les composés GdCo₅, GdCo₄B et GdCo₄M (M = Al et Ga), respectivement. Le couplage d'échange reste quasi-constant lors de la substitution d'un atome de bore, d'aluminium ou de gallium au cobalt dans GdCo₅. Cela traduit un effet négligeable de l'hybridation $3d-p$ sur les interactions d'échange $3d-4f$ dans les composés substitués. Précédemment, nous avons discuté des effets importants de l'hybridation $3d-p$ sur les propriétés macroscopiques magnétiques (M_S et T_C) des composés RCo₄M (section 2.5). Malgré cela, le coefficient d'échange microscopique $A_{\text{Gd-Co}}$ dans les composés substitués semble, au premier ordre, être insensible à la substitution. L'effet de l'hybridation $3d-p$ n'est pas déterminant ici, ce qui est à relier avec la similitude de l'environnement atomique du gadolinium, quel que soit l'élément substituant.

De plus, l'effet stérique sur le couplage d'échange est très faible. Une expansion du volume de la maille se produit lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt, contrairement au bore qui induit une contraction du volume de la maille. Le paramètre d'échange reste donc insensible à ces variations relatives du volume de la maille.

2.9.3 Conclusions

Nous observons un bon accord entre nos résultats concernant les phases GdCo₅ et GdCo₄B et ceux des études antérieures [DUC92, DUC95]. Quant au composé GdCo₄Al, nos résultats sont en désaccord avec ceux publiés par Thang [THA98b]. Cela est sans doute dû aux différences entre les méthodes utilisées. Nos résultats sont basés sur la diffusion inélastique des neutrons et ceux de Thang sur l'analyse des températures de Curie. Cette dernière méthode introduit des erreurs importantes dans la détermination du paramètre d'échange $A_{\text{Gd-Co}}$, comme nous en avons discuté auparavant.

En résumé, nous présentons dans la figure 2.51 la variation du coefficient d'échange microscopique $A_{\text{Gd-Co}}$ déterminé par différentes méthodes en fonction de la concentration de Gd dans quelques composés Gd-Co. Nos résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons sont aussi schématisés dans la figure 2.51.

Une augmentation systématique du coefficient d'échange microscopique A_{Gd-Co} avec la concentration de Gd est mise en évidence. Duc *et. al.* ont proposé que l'origine possible de cette dépendance systématique soit une hybridation $3d-5d$ variable d'un composé à l'autre [DUC92].

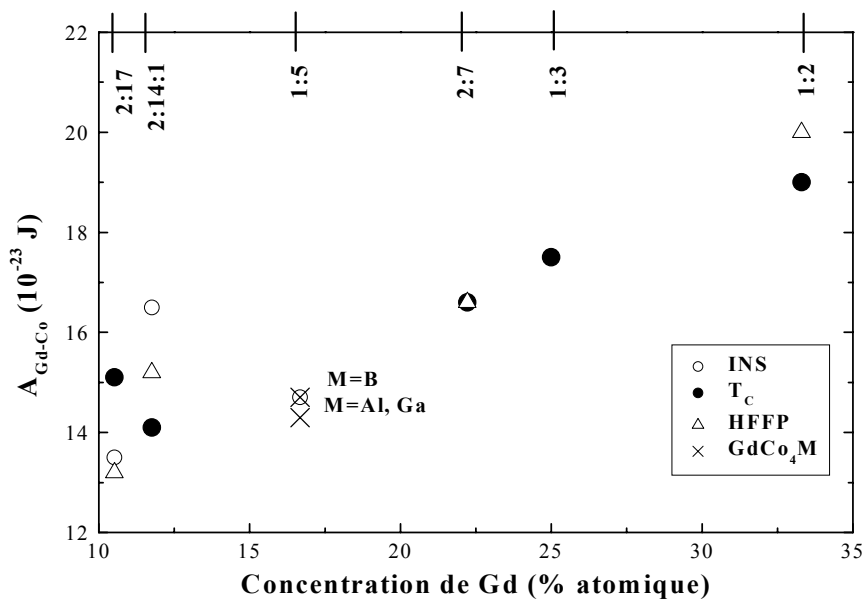


Figure 2.51. Le paramètre de couplage d'échange A_{Gd-Co} dans quelques composés Gd-Co en fonction de la concentration de Gd déduit des mesures de diffusion inélastique des neutrons (INS), de température de Curie (T_C), d'aimantation en haut champ magnétique (HFFP). Nos résultats sont aussi schématisés pour les composés $GdCo_4M$ et $GdCo_4B$.

En conclusion, les effets de l'hybridation $3d-p$ sur les propriétés magnétiques macroscopiques (M_S et T_C) des composés substitués sont importants. Pourtant, cette hybridation influence peu le couplage d'échange entre les sous-réseaux magnétiques de Gd et Co dans les composés $GdCo_4M$ et $GdCo_4B$. Cependant, afin de conclure sur une influence systématique de l'hybridation $3d-p$ sur le couplage d'échange entre les sous-réseaux de Gd et Co, des composés contenant des teneurs supérieures en bore, aluminium ou gallium doivent être étudiés. Il est remarquable que la méthode de diffusion inélastique des neutrons appliquée sur des composés à base de gadolinium produit des résultats précis concernant le couplage d'échange $3d-4f$.

2.10 Les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$

Une étude préalable des caractéristiques structurales et magnétiques à l'échelle macroscopique des composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$ a été présentée dans les paragraphes 2.4 et 2.5. Afin de déterminer les propriétés physiques à l'échelle microscopique, nous avons réalisé une analyse par diffraction neutronique sur poudre [ZLO02c].

2.10.1 *Etude structurale et magnétique par diffraction des neutrons*

Ces expériences ont été effectuées à plusieurs températures à l'aide des instruments D1A et D1B à l'ILL. Les résultats des analyses de Rietveld des diffractogrammes neutroniques sont résumés dans le tableau 2.15.

| | <i>TbCo₄Ga</i> | | <i>TbCo₄Al</i> | |
|------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|------------|
| T (K) | 2 | 300 | 2 | 300 |
| λ (Å) | 1,91 | 1,91 | 2,52 | 1,28 |
| Instrument | D1A | D1A | D1B | D1B |
| a (Å) | 4,983(1) | 4,990(1) | 4,959(1) | 4,973(1) |
| c (Å) | 3,998(1) | 4,001(1) | 3,997(1) | 4,000(1) |
| $\mu_{Tb\ 1a}$ (μ_B) | 7,5(1) | 4,0(1) | 7,6(1) | 4,3(1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 1,0(1) | 1,0(1) | 1,2(1) | 0,8(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,1(1) | 1,0(1) | 1,2(1) | 1,2(1) |
| Dir. Facile Aimantation | plan (a,b) | | plan (a,b) | |
| Occupation 2c (%Co) | 86 (2) | | 100 (2) | |
| Occupation 3g (%Co) | 74 (2) | | 66 (2) | |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 4,8 ; 5,4 | 4,8 ; 5,0 | 78 ; 5,2 | 21,5 ; 8,9 |
| R_{mag} (%) ; R_{wp} (%) | 4,9 ; 12,3 | 14,4 ; 14,0 | 3,2 ; 12,2 | 7,5 ; 10,7 |

Tableau 2.15. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à $T = 2$ et 300 K pour $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$.

Les mesures de diffraction des rayons X et des neutrons confirment la formation des échantillons monophasés adoptant la structure-type $CaCu_5$. Les paramètres de maille déterminés à 300 K par diffraction des neutrons sont en très bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Une localisation préférentielle des atomes de Al et de Ga dans le site 3g a été démontrée lors des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques. Nous avons eu déjà l'occasion d'expliquer cette localisation préférentielle lors du paragraphe 2.6, utilisant des arguments stériques et d'affinité chimique.

La figure 2.52 présente deux exemples de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés pour les composés $TbCo_4Ga$ à 2 K (D1A) et $TbCo_4Al$ à 300 K (D1B).

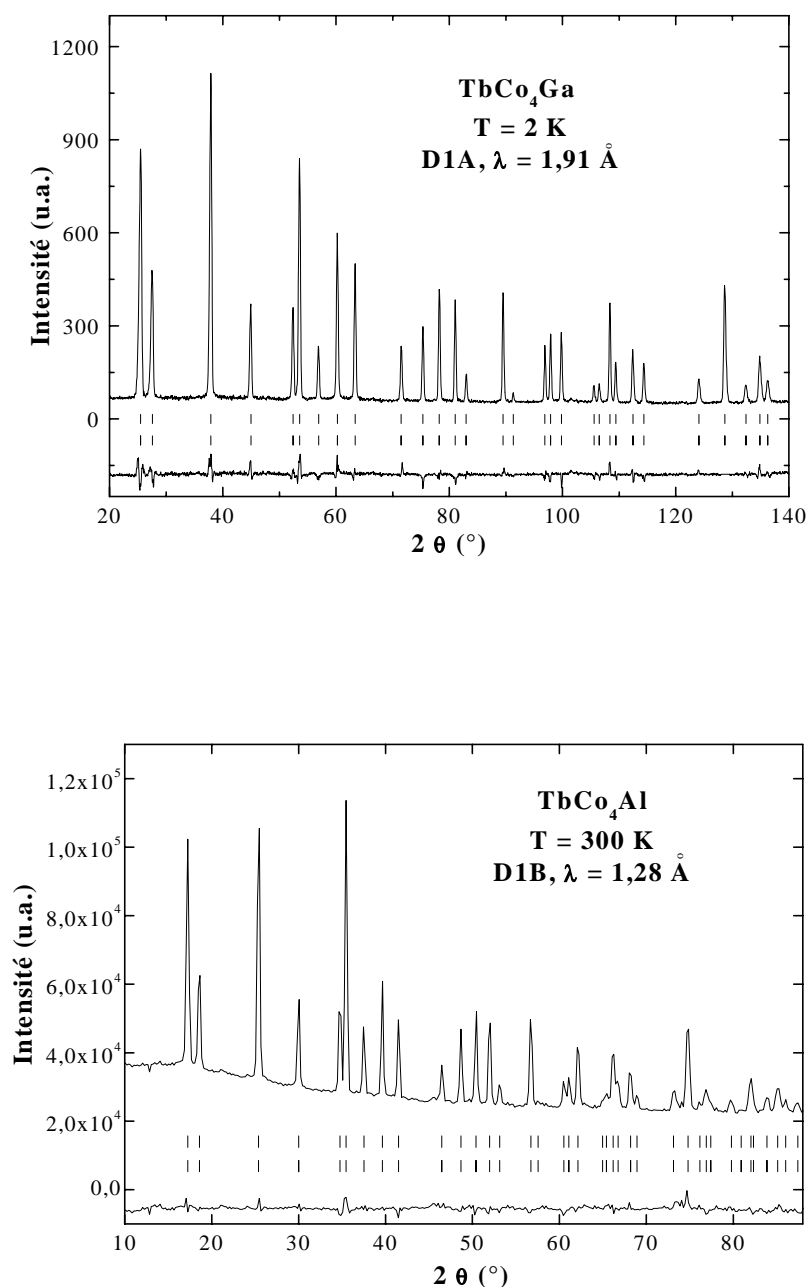


Figure 2.52. Diagrammes de diffraction neutronique des composés $TbCo_4Ga$ à 2 K (en haut) et $TbCo_4Al$ à 300 K (en bas). Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de chaque figure.

Les phases RCo_5 à base de terre rare lourdes sont métastables à température ambiante [VEL68]. La stabilisation de ces phases impose l'utilisation de compositions non-stœchiométriques dont la formule est $R_{1-s}Co_{5+2s}$. Cela correspond à un remplacement d'une partie s des atomes de terre rare par une paire d'atomes de cobalt (dumb-bells, en anglais). La formation des dumb-bells de Co a déjà été rapportée dans les phases contenant des éléments de terre rare lourds telles que $HoCo_4Al$ et $GdCo_4Al$ [THA96a]. Nos affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques permettent de réfuter la présence des dumb-bells de Co dans les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$. Ce résultat est aussi confirmé par la diminution du rapport c/a pour les deux composés indiquant une expansion relative du volume de la maille dans le plan de base (a,b).

2.10.1.1 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques

Grâce aux expériences de diffraction neutronique sur poudre, nous accédons aussi aux amplitudes et directions des moments magnétiques de Co et Tb (tableau 2.15). Les mesures magnétiques macroscopiques et les analyses de Rietveld de diffractogrammes neutroniques confirment un couplage ferrimagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques, comme prévu par le modèle de Campbell pour les intermétalliques à base de terres rares lourdes et cobalt [CAM72]. La figure 2.53 présente les isothermes d'aimantation enregistrées à 2 et 300 K pour les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$.

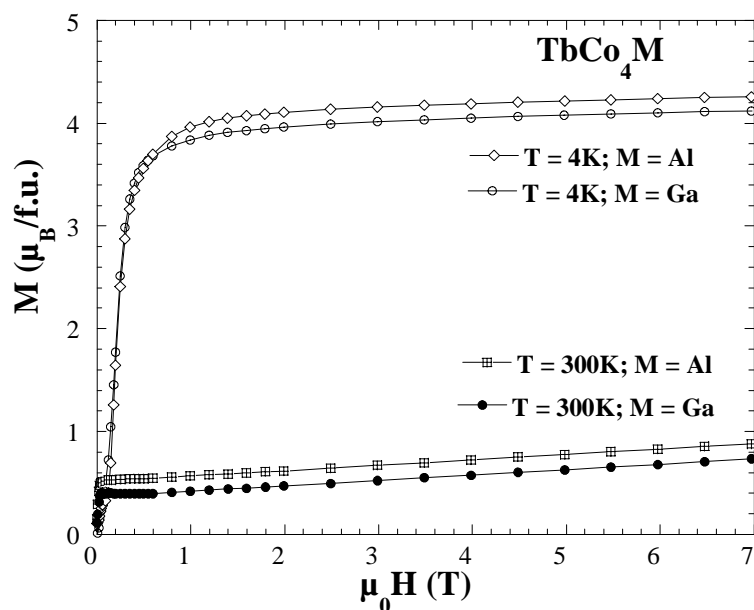


Figure 2.53. Isothermes d'aimantation enregistrées à 4 et 300 K pour les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$.

Dans un paragraphe antérieur (2.6), nous avons montré que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans YCo₅ produit une diminution drastique du moment magnétique moyen de Co de 1,7 μ_B à 1,1 μ_B . La même réduction du moment magnétique de Co est mise en évidence lors des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques de TbCo₄Al et TbCo₄Ga. Le moment magnétique moyen de Co à 2 K est de 1,7 μ_B dans TbCo₅ [BUR90] et seulement d'environ 1,1 μ_B dans TbCo₄M. Autrement dit, l'aimantation du sous-réseau de Co diminue de 8,5 μ_B à 4 μ_B lors du passage de TbCo₅ à TbCo₄M. Précédemment, nous avons expliqué la chute de l'aimantation à saturation lors de la substitution par une hybridation $p(\text{Ga ou Al})-d(\text{Co})$ (paragraphe 2.5.2). Cela explique la diminution du moment magnétique moyen de Co observée lors des affinements de Rietveld. Les moments magnétiques de Co dans les deux sites cristallographiques ont des valeurs très proches, indiquant un effet négligeable de la symétrie du site et de l'environnement atomique sur les moments magnétiques de Co. De plus, ceux-là sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K.

Nous constatons que le moment magnétique de Tb a une valeur très proche dans les deux composés étudiés. Le moment magnétique de Tb est de 8,5 μ_B et 7,5 μ_B dans TbCo₅ et TbCo₄M, respectivement. Dans les composés TbCo₄M, la réduction du moment magnétique moyen de Co est accompagnée par une diminution du moment magnétique de Tb. Un comportement similaire a aussi été observée dans le composé TbCo₄B [CAS00, CHA00a]. Les moments magnétiques de Tb dans chaque composé présente une forte diminution lorsque la température augmente. La variation de l'aimantation en fonction de la température s'explique pour la majeure partie par une forte diminution du moment magnétique de Tb.

Les aimantations (M_S) calculées à partir des analyses de Rietveld présentent des valeurs légèrement réduites par rapport à celles déterminées par des mesures magnétiques. C'est une particularité de la technique de diffraction des neutrons sur poudre qui est principalement sensible aux moments magnétiques localisés et moins sensible aux polarisations négatives dues aux électrons de valence.

En outre, des effets de champ cristallin conduisant à une réduction du moment magnétique du Tb ne sont pas exclus.

2.10.1.2 Température de compensation

Une comparaison des valeurs d'aimantation à saturation (M_S) des composés TbCo₅ et TbCo₄M à différentes températures peut nous informer sur les effets de la substitution sur la température de compensation (T_{Comp}). Les valeurs de M_S dans TbCo₄M sont de 4 et 0,5 μ_B à 4 et 300 K, respectivement. La valeur très petite de M_S à 300 K résulte de la compensation des aimantations des deux sous-réseaux magnétiques ; compensation qui a lieu juste en dessus de la température ambiante. Les températures de compensation dans les composés TbCo₄Al et TbCo₄Ga sont 350(5) et 340(5) K, respectivement. Dans le composé TbCo₅, la compensation a lieu autour de 100 K, cette valeur dépend fortement de la stœchiométrie de l'échantillon [FRA93]. Nous observons une augmentation de la température de compensation lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans TbCo₅. La diminution brusque de l'aimantation du sous-réseau de Co lors de la substitution peut être évoquée afin d'expliquer cette augmentation de la T_{Comp} .

2.10.2 Anisotropie magnétocristalline

2.10.2.1 Direction de facile aimantation

Afin de déterminer la direction de facile aimantation à 300 K, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés sous champ magnétique. La figure 2.54 présente une comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à 300 K sur poudre libre (en bas) et orienté (en haut) pour le composé TbCo₄Al. Ces mesures montrent un alignement des moments magnétiques dans le plan (a,b) car les plans de réflexion sont perpendiculaires à l'axe de facile aimantation.

Ce résultat est valable pour les deux composés étudiés TbCo₄Al et TbCo₄Ga. Cette orientation des moments magnétiques à 300 K est aussi confirmée par les analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique. De plus, ces analyses de Rietveld démontrent le même alignement des moments magnétiques dans le plan de base à 2 K. Donc, les moments magnétiques sont orientés dans le plan de base dans tout le domaine de température en dessous de 300 K. La technique de diffraction des neutrons sur poudre ne permet pas de déterminer l'orientation précise des moments magnétiques dans le plan de base (a,b) [SHI59]. Les mesures thermomagnétiques réalisées en dessus de 300 K indiquent une transition unique d'un ordre ferrimagnétique à l'état paramagnétique.

En conclusion, les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$ présentent une direction de facile aimantation dans le plan de base (a,b) dans tout le domaine d'ordre magnétique.

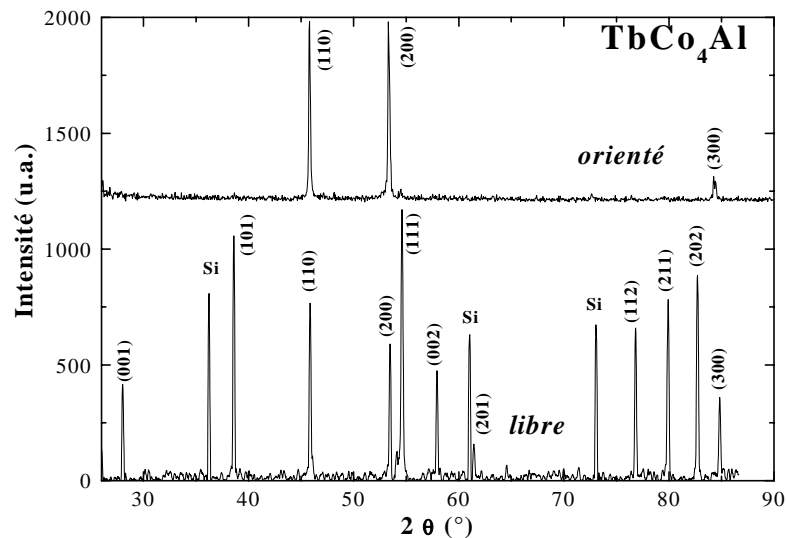


Figure 2.54. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur poudre libre (en bas) et orienté (en haut) pour le composé $TbCo_4Al$. La poudre libre a été mélangée avec du silicium utilisé en tant que standard interne. Les indices de Miller correspondants sont aussi indiqués.

2.10.2.2 Effets de la substitution sur l'anisotropie magnétocristalline

Dans le composé YCo_5 , l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de Co est axiale [TAS75]. Généralement, l'anisotropie du sous-réseau de Co est considérée peu sensible à la substitution d'un élément de terre rare magnétique à l'yttrium. Au contraire dans $TbCo_5$, la contribution du sous-réseau de Tb à l'anisotropie est planaire [RAD86]. Cette compétition est à l'origine de la réorientation de spin dans le composé $TbCo_5$ qui se produit dans l'intervalle de température de 390-415 K [RAD86, MA91]. La contribution du sous-réseau de terre rare à l'anisotropie diminue fortement avec la température. Dans le composé $TbCo_5$ à la température de réorientation de spin (T_{RS}), l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co est plus forte que la contribution planaire du sous-réseau de Tb. Une compétition ressemblante est attendue dans les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$. Cependant, aucun signe de réorientation n'a été observé pour ces composés et les moments magnétiques sont orientés dans le plan de base dans tout l'intervalle de température d'ordre magnétique. Ce résultat indique l'importante contribution à l'anisotropie due au sous-réseau de Tb, imposant une direction de facile aimantation

planaire. L'absence d'une transition magnétique dans les composés étudiés ici peut être interprétée soit par une forte diminution de l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co, soit par un renforcement de l'anisotropie planaire du sous-réseau de Tb lors de la substitution. Ce dernier cas traduirait un changement des paramètres du champ cristallin agissant sur le Tb dû à une modification de l'environnement des atomes de terre rare. La première hypothèse est en très bon accord avec nos résultats concernant les composés isostructuraux YCo_4Al et YCo_4Ga [ZLO02a, ZLO02b]. Nous avons en effet observé une forte réduction de l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co lors du passage de YCo_5 à YCo_4M (paragraphe 2.6). Dans les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$, l'anisotropie du sous-réseau de Co est probablement trop faible pour vaincre la forte anisotropie planaire du sous-réseau de terre rare. En conclusion, la contribution du sous-réseau de Tb à l'anisotropie est dominante, imposant une direction de facile aimantation dans le plan de base (a,b) dans tout l'intervalle thermique d'ordre magnétique.

Il est notable que les effets de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $TbCo_5$ sur les propriétés magnétiques sont similaires à ceux de la substitution du bore au cobalt. Le composé $TbCo_4B$ cristallise dans la structure-type $CeCo_4B$ qui est une surstructure formée par une occupation exclusive des atomes de bore pour le site 2c de la structure $CaCu_5$. Malgré les structures cristallines différentes, les influences sur les propriétés magnétiques sont très ressemblantes. Une étude antérieure a rapporté une forte réduction de la température de Curie, une direction de facile aimantation dans le plan de base ainsi que une évolution analogue de l'aimantation à saturation pour le composé $TbCo_4B$ [CHA00b].

En conclusion, les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$ adoptent la structure cristalline de type $CaCu_5$. Les atomes substituants occupent préférentiellement le site 3g de la structure-type. Quant aux propriétés magnétiques, nous avons observé une forte réduction du moment magnétique moyen de Co lors de la substitution. La direction de facile aimantation est dans le plan de base dans tout le domaine ordonné jusqu'à la température de Curie. Cela traduit soit une forte réduction de l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co soit un renforcement de l'anisotropie planaire du sous-réseau de Tb. La première hypothèse est en très bon accord avec nos résultats concernant l'anisotropie des phases YCo_4M . Un renforcement de la contribution du sous-réseau de Tb à l'anisotropie n'est cependant pas à exclure. Le rôle prédominant dans l'anisotropie magnétocristalline appartient donc au sous-réseau de terre rare.

2.11 Les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$

Les principales caractéristiques structurales et magnétiques à l'échelle macroscopique (T_C et M_S) des phases $DyCo_4Ga$ et $DyCo_4Al$ ont été préalablement abordées dans les paragraphes antérieurs (2.4 et 2.5).

Généralement, lors des expériences de diffraction des neutrons, l'utilisation des composés à base de dysprosium n'est pas très fréquente ou nécessite des porte-échantillons spéciaux (double parois). Cela est dû à la grande section d'absorption de Dy dans le domaine d'énergie de neutrons thermiques : pour une énergie de neutrons de 25,30 meV, la section efficace d'absorption de Dy est 994 barns [SEA92]. Nous avons donc choisi de pas effectuer d'expériences de diffraction des neutrons et de se concentrer maintenant sur certaines propriétés magnétiques macroscopiques des composés $DyCo_4Ga$ et $DyCo_4Al$, telles que la température de compensation et l'anisotropie magnétocristalline.

Les mesures magnétiques confirment un couplage ferrimagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques, comme prévu par le modèle de Campbell pour les intermétalliques à base de terres rares lourdes et cobalt [CAM72]. Une propriété magnétique intéressante, propre aux alliages ferrimagnétiques, est la température de compensation (T_{Comp}). L'analyse des courbes d'aimantation enregistrées à différentes températures peut nous informer sur l'effet de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt sur la température de compensation.

2.11.1 Température de compensation

La figure 2.55 présente les isothermes d'aimantation enregistrées à 4 et 300 K pour les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$. A 4 K, l'aimantation à saturation est de 4,9 et 4,7 μ_B pour $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$, respectivement. Les courbes d'aimantation enregistrées à 300 K pour les deux composés montrent un comportement de l'aimantation révélant la proximité de la température de compensation. Pour ces composés, T_{Comp} est donc voisine de la température ambiante.

Le composé $DyCo_5$ présente une température de compensation de 124 K [FRA93].

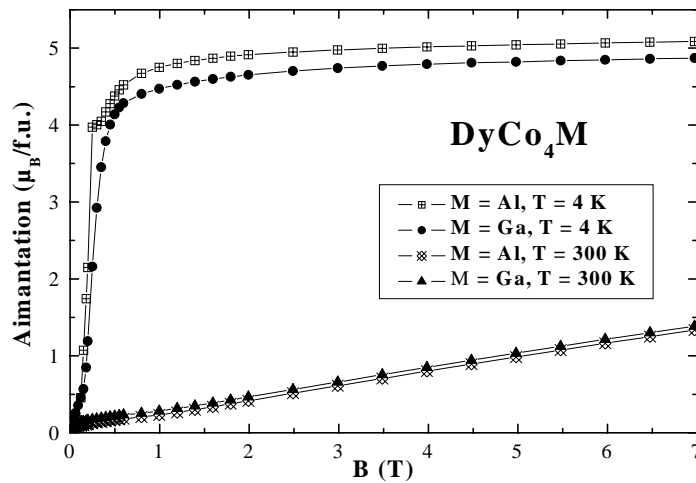


Figure 2.55. Isothermes d'aimantation enregistrées à 2 et 300 K pour les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$.

Nous observons donc que les valeurs de la T_{Comp} augmentent lors d'une substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt. Cette croissance est due à la diminution de l'aimantation du sous-réseau de cobalt, comme nous l'avons démontré auparavant (paragraphe 2.5). Le point de compensation des aimantations des deux sous-réseaux apparaît alors vers des températures plus élevées par rapport aux composés de départ. Nous avons déjà observé ce comportement dans les composés isotopes $TbCo_4M$ et $GdCo_4M$.

2.11.2 Transition de réorientation de spin

Les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés à 300 K sur poudre orientée sous champ magnétique ont permis d'évaluer la direction de facile aimantation à température ambiante. Ces expériences montrent un alignement des moments magnétiques dans le plan (a,b) pour les deux composés étudiés. De plus, les mesures thermomagnétiques enregistrées en dessus de 300 K sur $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$ présentent des discontinuités qui pourraient indiquer l'existence d'une réorientation de spin. La figure 2.56 montre une mesure thermomagnétique réalisée pour le composé $DyCo_4Al$ en dessus de la température ambiante. La discontinuité dans l'évolution thermique du signal magnétique observée autour de 400 K est le signe d'un changement dans la structure magnétique, plus précisément, d'une réorientation de spin. Les températures de réorientation de spin et de Curie sont indiquées sur la figure 2.56. La même transition autour de 400 K est observable pour le composé $DyCo_4Ga$.

Les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$ présentent tout deux une transition de réorientation de spin vers 400 K. L'origine de ce phénomène est la compétition entre les contributions à l'anisotropie magnétocristalline des sous-réseaux de cobalt et de dysprosium.

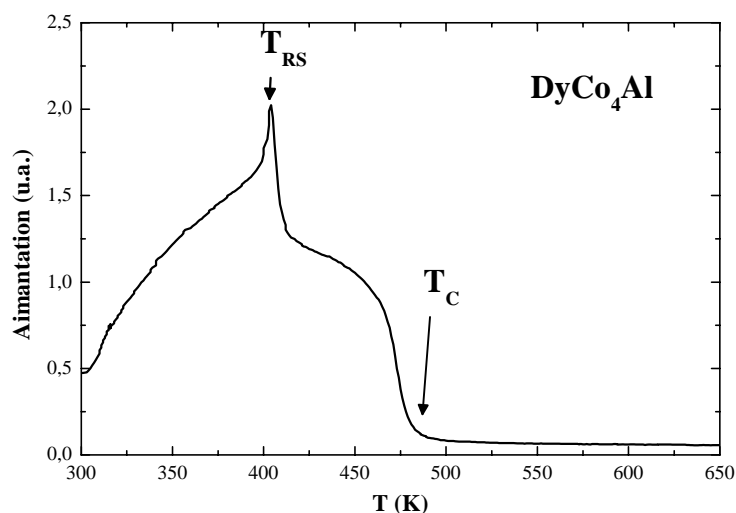


Figure 2.56. Mesure thermomagnétique réalisée en dessus de 300 K sur le composé $DyCo_4Al$. Le pic vers 400 K représente une transition de réorientation de spin.

Nous avons déjà démontré que la contribution à l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de Co est axiale. Quant à la contribution à l'anisotropie du sous-réseau de Dy, elle dépend des paramètres A_2^0 et α_J . Lors de l'étude des composés $PrCo_4M$, nous avons conclu que le coefficient de champ cristallin A_2^0 montre une valeur négative et quasi-constante dans les deux séries de composés étudiés : RCo_4Al et RCo_4Ga . Le signe du paramètre α_J propre à l'élément de terre rare détermine donc la contribution à l'anisotropie du sous-réseau de Dy. L'ion Dy^{3+} est caractérisé par un coefficient α_J négatif [HUT64] favorisant un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b), contrairement au sous-réseau de cobalt qui impose une orientation selon l'axe c. Cette concurrence est à l'origine de la réorientation de spin observée dans les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$. La contribution du sous-réseau de terre rare diminue fortement avec la température. Autour de 400 K, l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co dépasse la contribution planaire du sous-réseau de Dy.

Le composé $DyCo_5$ présente un phénomène similaire dans l'intervalle thermique de 325-370 K [FRA93]. Nous constatons que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt induit une augmentation de la température de transition. Cela s'explique soit par une forte réduction de la contribution uniaxiale du sous-réseau de cobalt, soit par une importante influence sur le champ cristallin perçu par l'élément de terre rare. La première hypothèse est en très bon accord avec nos résultats concernant l'anisotropie des phases isotypes YCo_4M . De plus, nos composés présentent un intervalle thermique de réorientation des moments magnétiques plus étroit que celui observé dans le cas du composé $DyCo_5$.

En conclusion, les composés $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$ présentent une réorientation de spin autour de 400 K due à une concurrence entre les contributions à l'anisotropie des sous-réseaux de cobalt et de terre rare. Cette transition a lieu à une température plus élevée que dans le composé $DyCo_5$. Cela est principalement déterminé par une forte diminution de la contribution uniaxiale du sous-réseau de cobalt. L'intervalle de température dans lequel s'effectue la transition se trouve diminué par rapport au celui observé dans $DyCo_5$.

Le point de compensation augmente lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt. La forte réduction de l'aimantation du sous-réseau de cobalt lors de la substitution peut être invoquée pour expliquer cette augmentation de la température de compensation sans exclure toutefois une modification liée au sous-réseau de Dy.

2.12 Les composés $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés structurales et magnétiques des composés $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$. Les expériences de diffraction des rayons X ont démontré que ces phases cristallisent dans la structure type $CaCu_5$.

Le composé $HoCo_4Ga$ est monophasé, contrairement au composé $HoCo_4Al$ qui présente une faible quantité d'impureté. Néanmoins, lors des mesures magnétiques macroscopiques, nous avons considéré que la faible quantité d'impuretés présentes dans $HoCo_4Al$ était négligeable. De plus, ce composé a fait déjà l'objet de nos analyses lors de l'étude de la stabilité de la structure $CaCu_5$ (paragraphe 2.3.2).

2.12.1 Diffraction des neutrons

Afin de déterminer les caractéristiques structurales et magnétiques à l'échelle microscopique nous avons effectué des mesures de diffraction des neutrons sur le composé monphasé $HoCo_4Ga$. La phase $HoCo_4Al$ présentant des impuretés n'a pas fait l'objet de l'étude par diffraction des neutrons. Le tableau 2.16 résume les principaux résultats des analyses de Rietveld de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à 2 et 300 K sur le composé $HoCo_4Ga$ à l'aide des instruments D1A et D1B.

| T (K) | <i>HoCo₄Ga</i> | |
|-----------------------------|---------------------------|------------|
| | 2 | 300 |
| λ (Å) | 1,91 | 1,28 |
| Instrument | D1A | D1B |
| a (Å) | 4,952(1) | 4,966(1) |
| c (Å) | 4,003(1) | 4,007(1) |
| $\mu_{Ho\ 1a}$ (μ_B) | 10,0 (1) | 2,0 (1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 1,0(1) | 1,0(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,5(1) | 1,0(1) |
| Dir. Facile Aimantation | plan (a,b) | axe c |
| Occupation 2c (%Co) | 89 (2) | |
| Occupation 3g (%Co) | 74 (2) | |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 9,6 ; 9,6 | 12,4 ; 8,3 |
| R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 9,0 ; 16,7 | 5,6 ; 11,9 |

Tableau 2.16. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus par l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à 2 et 300 K du composé $HoCo_4Ga$.

La figure 2.57 présente un exemple de diagramme de diffraction des neutrons enregistré pour le composé $HoCo_4Ga$ à 300 K sur l'instrument D1B.

Ces mesures confirment que cette phase adopte la structure-type $CaCu_5$. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X à 300 K. La préférence des atomes de gallium pour le site 3g a été confirmée pour le composé $HoCo_4Ga$.

L'absence des dumb-bells de Co dans le composé $HoCo_4Ga$ a été démontrée lors des analyses Rietveld. Ce résultat est aussi soutenu par la réduction du rapport c/a lors de la substitution du gallium au cobalt dans $HoCo_5$ (voir paragraphe 2.4), indiquant une expansion de la maille dans le plan de base (a,b).

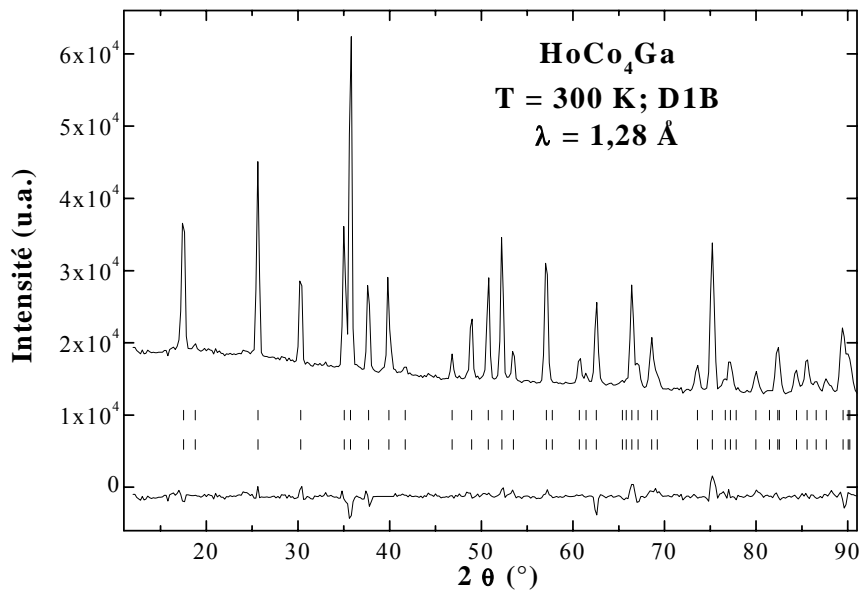


Figure 2.57. Diagramme de diffraction neutronique du composé $HoCo_4Ga$ à 300 K. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques

Les expériences de diffraction neutronique ont démontré l'existence d'un couplage ferrimagnétique entre les moments magnétiques des sous-réseaux de cobalt et d'holmium dans $HoCo_4Ga$. De plus, les mesures magnétiques confirment ce couplage ferrimagnétique pour les deux composés étudiés, comme prévu par le modèle de Campbell pour les intermétalliques à base de terres rares lourdes et cobalt.

Le moment magnétique moyen de Co dans $HoCo_4Ga$ est d'environ $1,2 \mu_B$ à 2 K, valeur diminuée par rapport à $1,7 \mu_B$ mesurée dans $HoCo_5$ [BUR90]. Comme discuté précédemment, l'hybridation $3d-p$ est responsable de la diminution du moment magnétique de Co. L'amplitude du moment magnétique de l'holmium dans $HoCo_4Ga$ ($10\mu_B$ à 2 K) est comparable à la valeur du moment magnétique de l'ion libre Ho^{3+} ($10,6 \mu_B$). L'amplitude du moment magnétique de Ho évolue fortement avec la température jusqu'à 300 K. Au contraire, nous observons une valeur quasi constante des moments magnétiques de Co en dessous de 300 K.

Ces mesures permettent aussi d'accéder aux directions des moments magnétiques du composé $HoCo_4Ga$. Les moments magnétiques sont orientés dans le plan de base à 2 K et selon l'axe c à 300 K. Cela suggère l'existence d'une réorientation de spin du plan de base (a,b) à basse température à l'axe c à température ambiante. Afin de mettre en évidence cette transition magnétique nous avons effectué plusieurs types de mesures sur les deux composés étudiés.

Tout d'abord nous sommes intéressés à confirmer l'alignement uniaxial des moments magnétiques à la température ambiante.

2.12.2 Direction de facile aimantation

La direction de facile aimantation a été déterminée à 300 K par des mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés sous champ magnétique. Les figures 2.58 et 2.59 présentent une comparaison entre les diagrammes des rayons X mesurés sur poudre libre et orientée pour les composés $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$.

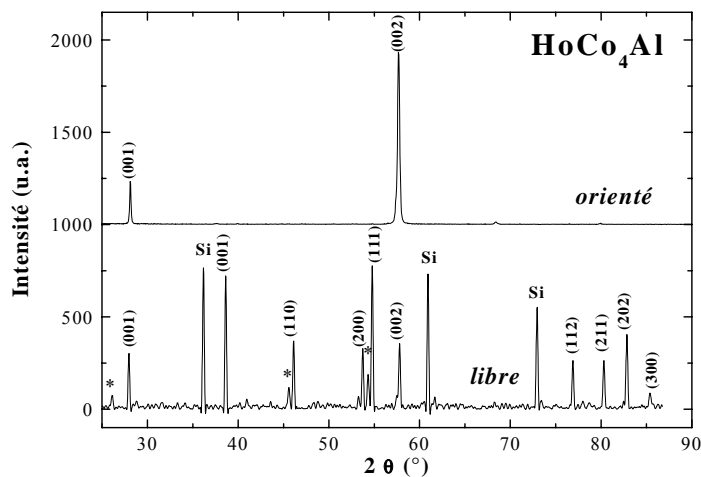


Figure 2.58. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur poudre libre (en bas) et poudre orientée (en haut) pour le composé $HoCo_4Al$ à 300 K. Le silicium a été utilisé en tant que standard interne. Le symbole* indique les pics des impuretés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur poudre orientée présentent la disparition de certains pics et le renforcement des pics de Bragg indexés (0 0 l) par rapport au diagramme de diffraction des rayons X mesuré sur poudre libre. Pour une géométrie de diffraction en réflexion et un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de

réflexion de l'échantillon, l'existence de pics de Bragg indexés uniquement $(0\ 0\ l)$ implique une direction de facile aimantation parallèle à l'axe c . Ce résultat est valable pour les deux composés et s'accorde avec les mesures de diffraction neutronique sur $HoCo_4Ga$.

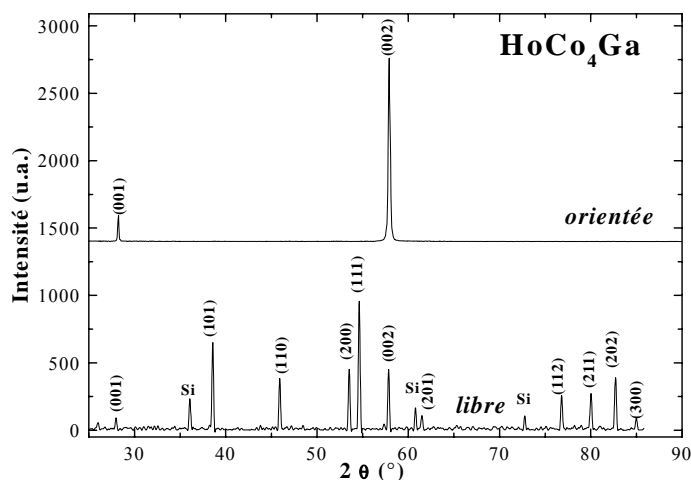


Figure 2.59. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur poudre libre (en bas) et poudre orientée (en haut) pour le composé $HoCo_4Ga$ à 300 K. Le silicium a été utilisé en tant que standard interne.

2.12.3 Transition de réorientation de spin

2.12.3.1 Mesures de susceptibilité magnétique dynamique

L'existence d'une réorientation de spin dans $HoCo_4Ga$ a été suggérée lors des mesures de diffraction neutronique. Afin de le confirmer, nous avons réalisé des **mesures de susceptibilité magnétique dynamique** sur les deux composés $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$ (figure 2.60). Les discontinuités observées dans les courbes de susceptibilité en courant alternatif présentées dans la figure 2.60 sont intimement liées aux transitions magnétiques de réorientation de spin. Les deux pics étroits indiquent les températures de réorientation de spin dans les deux composés étudiés : $T_{RS} = 170$ K et 180 K pour $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$, respectivement. Les pics larges accompagnant les transitions magnétiques sont difficilement interprétables puisque nous disposons d'échantillons polycristallins, les orientations des cristallites sont donc aléatoires.

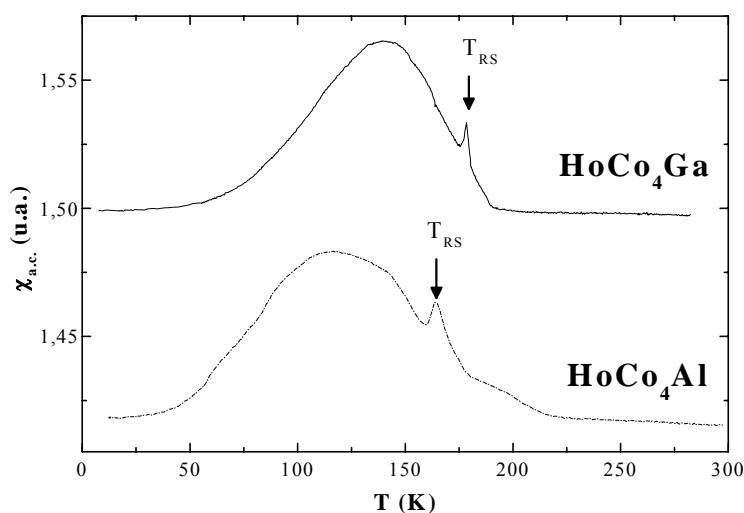


Figure 2.60. Evolution thermique des susceptibilités en courant alternatif des composés $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$. Les pics étroits indiquent une transition de réorientation de spin.

Afin d'interpréter la nature des larges pics dans les courbes de susceptibilité en courant alternatif, nous nous reportons aux mesures analogues réalisées par Thang sur un monocristal de $HoCo_4Al$ [THA96a et THA96c]. Cet auteur a mesuré la susceptibilité en courant alternatif selon différentes directions cristallographiques d'un monocristal de $HoCo_4Al$ et a mis en évidence un comportement similaire. La variation thermique de la susceptibilité d'un échantillon de $HoCo_4Al$, dont l'orientation des cristallites est aléatoire présente un pic très étroit pouvant indiquer la température de réorientation de spin. La courbe de susceptibilité en courant alternatif mesurée en appliquant un champ magnétique selon l'axe a du monocristal de $HoCo_4Al$ montre un pic très large. Thang a expliqué l'existence de ce pic en termes d'effets des domaines magnétiques étroits et de piégeages des parois (« pinning », en anglais). Ces effets sont très prononcés à basses températures lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction de facile aimantation. Ne disposant pas nous-mêmes de monocristaux pour tester cela, nous retenons l'hypothèse de Thang concernant cette anomalie dans les courbes de susceptibilité en courant alternatif de $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$.

2.12.3.2 Mesures de susceptibilité magnétique statique

Une autre preuve de l'existence de la réorientation de spin dans $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$ est apportée par les **mesures de susceptibilité magnétique statique**. Les figures 2.61 et 2.62 comparent les courbes de susceptibilité en courant continu mesurées sur des échantillons sous

forme de poudre libre ou préalablement orientées sous champ magnétique. Lors de ces mesures le champ magnétique appliqué est de 0,1 T.

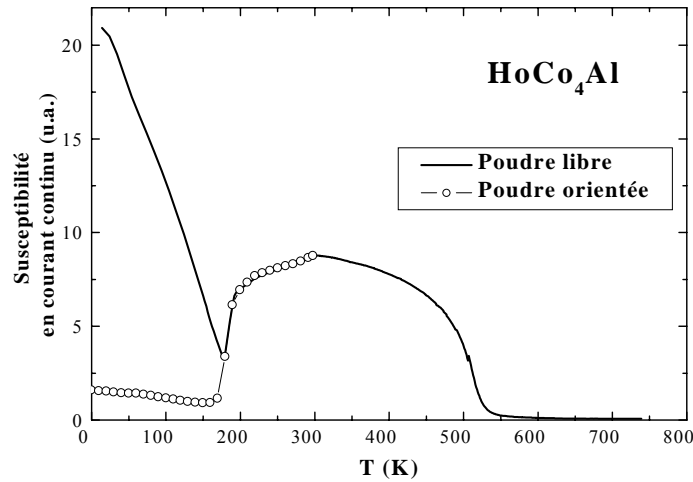


Figure 2.61. Variation thermique de la susceptibilité magnétique statique de $HoCo_4Al$ en poudre libre et orientée sous champ magnétique.

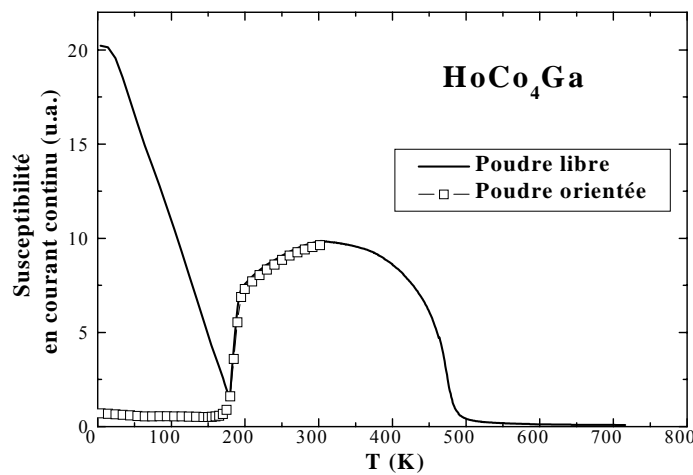


Figure 2.62. Variation thermique de la susceptibilité magnétique statique de $HoCo_4Ga$ en poudre libre et orientée sous champ magnétique.

Rappelons que l'alignement des cristallites à l'intérieur des échantillons orientés est selon l'axe c. Cette direction est imposée par l'alignement sous champ magnétique qui est réalisé à température ambiante, c'est à dire, lorsque la direction de facile aimantation est selon l'axe c. Nous constatons dans les figures 2.61 et 2.62 un brusque renforcement de la

susceptibilité en courant continu des échantillons orientés autour de $T_{RS} = 180$ et 170 K pour HoCo₄Ga et HoCo₄Al, respectivement. Cette augmentation correspond à une transition de réorientation de spin. Les valeurs de la T_{RS} sont en très bon accord avec celles déterminées par les expériences de susceptibilité en courant alternatif et avec les résultats obtenus par Thang [THA96a, THA96b, THA96c].

Nous avons donc mis en évidence l'existence de transitions de réorientation de spin dans les composés HoCo₄Ga et HoCo₄Al grâce aux mesures de susceptibilité (en courant alternatif et continu). Comme nous l'avons démontré auparavant, la contribution du sous-réseau de Co est axiale. La contribution à l'anisotropie du sous-réseau de Ho dépend des paramètres A_2^0 et α_J . Lors de l'étude des composés PrCo₄M, nous avons conclu que le coefficient de champ cristallin A_2^0 montre une valeur négative et quasi-constante dans les deux séries de composés étudiés (paragraphe 2.7.2.1). Le signe du paramètre α_J de l'élément de terre rare détermine la contribution à l'anisotropie du sous-réseau de Ho. L'ion Ho³⁺ est caractérisé par un coefficient α_J négatif [STE52, HUT64] favorisant un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b), contrairement au sous-réseau de cobalt qui impose une orientation selon l'axe c. Cette compétition est à l'origine des réorientations de spin observées dans nos composés. A une certaine température (T_{RS}), l'anisotropie axiale du sous-réseau de Co domine la contribution planaire du sous-réseau de Ho. Cette dernière diminue en effet fortement avec la température.

2.12.3.3 Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de l'aimantation

Pour approfondir la transition de réorientation de spin présente dans nos composés, nous avons mesuré les différentes composantes du vecteur d'aimantation (M_X , M_Y , M_Z) en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon et de la température (voir chapitre 1). Rappelons que le champ magnétique est appliqué selon l'axe Z, l'angle θ de rotation représente l'angle formé par la direction du champ magnétique appliqué et l'axe c de la structure hexagonale. La figure 2.63 présente les variations angulaires des composantes M_X et M_Z des composés HoCo₄Ga et HoCo₄Al à différentes températures.

Ces expériences peuvent nous informer sur la direction de facile aimantation ainsi que sur l'évolution thermique de l'angle d'inclinaison de l'aimantation dans les composés étudiés. La direction de facile aimantation correspond à la valeur de l'angle de rotation θ pour lequel la courbe M_Z atteint un point maximum et la courbe M_X passe par zéro, simultanément.

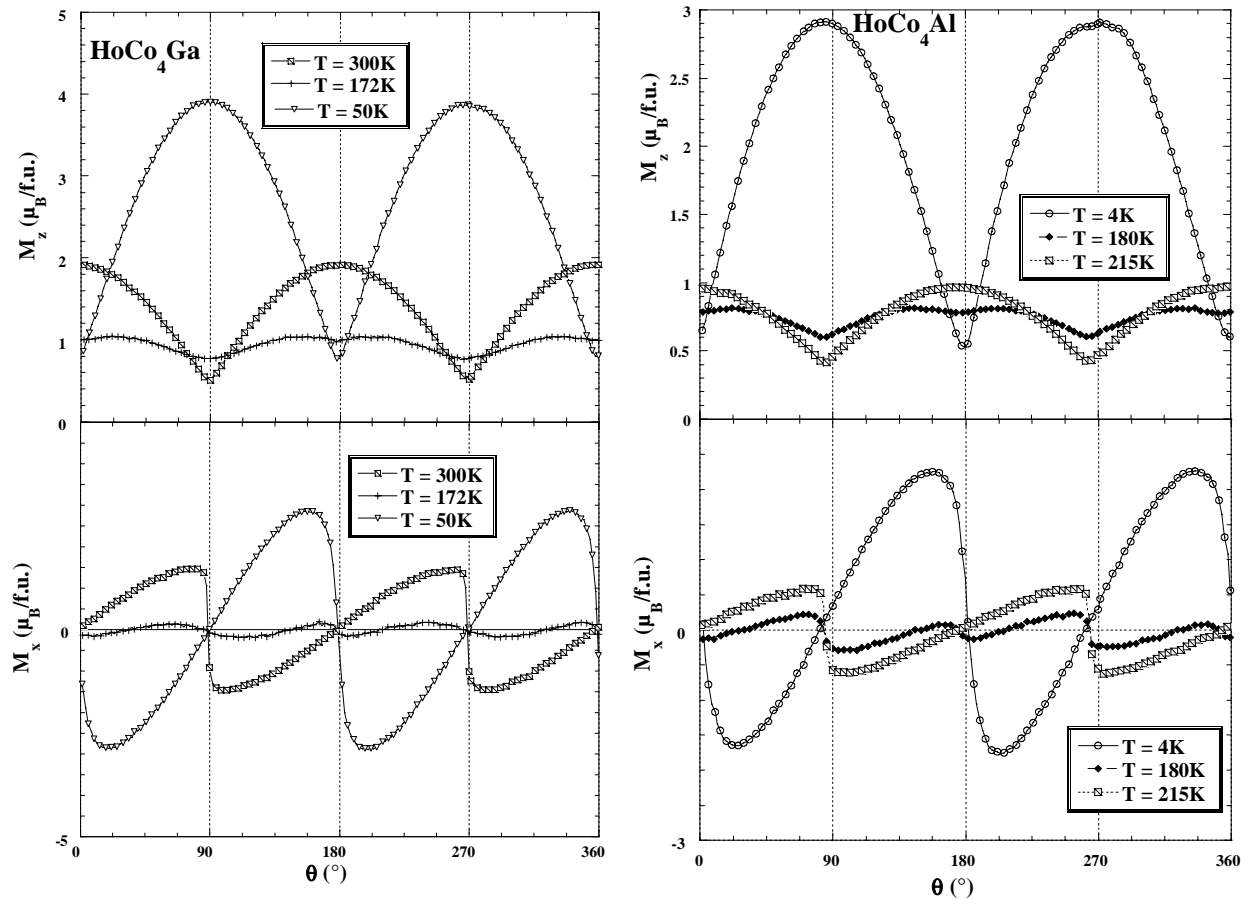


Figure 2.63. Variations angulaires des composantes M_X et M_Z des composés $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$ à différentes températures.

Selon ces conditions, nous observons trois régions distinctes dans la figure 2.63 :

- Pour les courbes mesurées à 300 et 215 K pour $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$, respectivement, ces conditions sont remplies pour les angles $\theta = 0$ et 180° . Autrement dit, la direction de facile aimantation est selon l'axe c de la structure hexagonale $CaCu_5$.
- Pour les courbes mesurées à 50 et 4 K pour $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$, respectivement, ces conditions sont satisfaites pour $\theta = 90$ et 270° . Cela prouve que la direction de facile aimantation est dans le plan de base (a,b).
- Pour les courbes mesurées à 172 et 180 K pour $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$, respectivement, les conditions sont satisfaites pour quatre angles : $0 \pm \theta_{RS}$ et $180 \pm \theta_{RS}$. De plus, ces angles sont symétriques par rapport à 0 et 180° . Ces mesures nous permettent donc de déterminer l'angle d'inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe c et son évolution thermique.

En conclusion, ces expériences permettent la détermination de l'angle formé par la direction de facile aimantation et l'axe c pendant la réorientation de spin ainsi que l'évaluation de l'intervalle de température de transition. La figure 2.64 présente la variation thermique de l'angle (θ_c) formé entre la direction de facile aimantation et l'axe c des composés $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$. Les transitions de réorientation de spin ont lieu à $T_{RS} = 180$ et 170 K pour $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$, respectivement. L'intervalle de température de réorientation est d'environ 40 K. Un très bon accord est obtenu avec les résultats des mesures de susceptibilité en courant alternatif et continu.

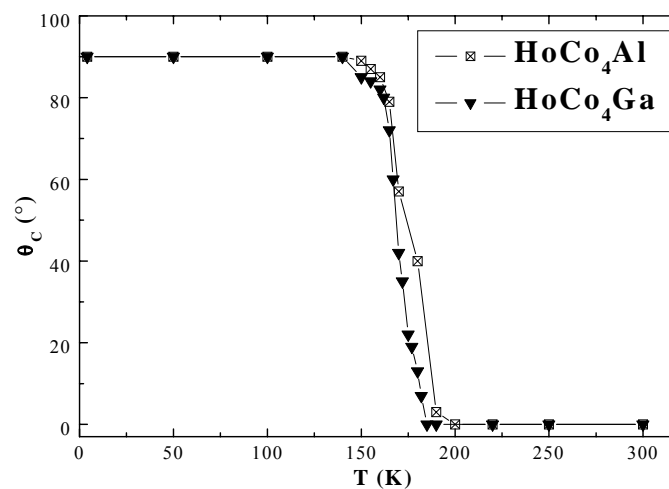


Figure 2.64. Evolution thermique de l'angle (θ_c) formé entre la direction de facile aimantation et l'axe c dans les composés $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$.

Une étude antérieure du composé $HoCo_5$ a démontré l'existence d'une réorientation de spin d'une structure magnétique non-colinéaire en dessous de 200 K à un alignement selon l'axe c des moments magnétiques en dessus de 200 K [DEC82]. La transition se produit dans un intervalle de température d'environ 200 K pour le composé $HoCo_5$. Nous constatons que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $HoCo_5$ induit une forte réduction de l'intervalle de transition de réorientation de spin d'environ 200 K à approximativement 40 K. Mais, la température de réorientation de spin est faiblement influencée par la substitution.

Le large domaine thermique d'existence de la structure magnétique non-colinéaire dans $HoCo_5$ a été interprété comme résultant du rôle important des termes supérieurs de champ cristallin dans l'anisotropie magnétocristalline. Au contraire, lorsque le second terme de

champ cristallin domine dans l'anisotropie magnétocristalline, des intervalles de température de transitions beaucoup plus courts sont observés.

Thang *et. al.* ont calculé les valeurs des paramètres de champ cristallin de deuxième et quatrième ordre à l'aide des courbes d'aimantation sur un monocristal de $HoCo_4Al$ [THA96b, THA96c]. Ces résultats montrent une forte réduction du paramètre de champ cristallin de quatrième ordre et une faible influence sur le paramètre de champ cristallin de deuxième ordre lors de la substitution. La forte diminution de ce paramètre est confirmée expérimentalement par l'existence d'une direction de facile aimantation selon l'axe b à basse température dans $HoCo_4Al$, contrairement à une structure conique observée en dessous de 200 K dans $HoCo_5$. Il a été aussi suggéré que la contribution de la maille cristalline influence uniquement la valeur du paramètre de champ cristallin de quatrième ordre, comme cela a été calculé théoriquement [NOR92].

En conclusion, la substitution de l'aluminium au cobalt dans $HoCo_5$ détermine une forte réduction des paramètres de champ cristallin d'ordre supérieurs et influence faiblement le paramètre de champ cristallin de deuxième ordre. Cela se manifeste expérimentalement sous plusieurs formes :

- L'intervalle thermique de la réorientation de spin devient très étroit lors de la substitution. Il passe de 200 K dans $HoCo_5$ à environ 40 K dans $HoCo_4M$.
- La structure magnétique conique dans $HoCo_5$ à basse température se transforme en un alignement planaire des moments magnétiques dans les composés $HoCo_4M$.
- Les valeurs de T_{RS} sont comparables dans $HoCo_4M$ et $HoCo_5$. Dans la plupart des composés RCo_4M présentant une réorientation de spin nous avons observé que la T_{RS} augmente lors de la substitution, quel que soit l'élément M utilisé. Cette augmentation est déterminée principalement par la diminution de la contribution axiale à l'anisotropie du sous-réseau de cobalt lors de la substitution, comme démontré auparavant (paragraphe 2.6.3.1). Le même renforcement de la T_{RS} est attendu dans les composés $HoCo_4M$. Néanmoins, nous avons constaté que la température de réorientation de spin est faiblement influencée par la substitution révélant les effets importants de la substitution sur les paramètres de champ cristallin.

2.12.4 Température de compensation

Les courbes de susceptibilité en courant continu mesurées pour $HoCo_4Al$ et $HoCo_4Ga$ présentent un comportement typique des composés ferrimagnétiques. Une particularité de ces composés est la coexistence des deux températures remarquables : la première liée à la compensation des aimantations des deux sous-réseaux magnétiques, T_{Comp} , et l'autre à la réorientation de spin, T_{RS} . Dans le composé $HoCo_5$, la compensation a lieu autour de 85 K. Dans les composés $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$, les T_{Comp} sont respectivement de 180 et 170 K. Nous constatons une augmentation de la température de compensation lors de la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $HoCo_5$. La réduction de l'aimantation du sous-réseau de Co après la substitution est principalement responsable de l'augmentation de la T_{Comp} dans nos composés.

En conclusion, nous avons démontré que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt dans $HoCo_5$ a des conséquences importantes sur les caractéristiques magnétiques. L'existence de transitions de réorientation de spin a été mise en évidence dans les composés $HoCo_4Ga$ et $HoCo_4Al$. Si dans $HoCo_5$ cette transition s'effectue d'une structure magnétique non-colinéaire à une structure axiale, dans les composés substitués, cette transition se manifeste par une réorientation de l'aimantation du plan de base à l'axe c. La substitution influence fortement les paramètres de champ cristallin d'ordre supérieurs. Ces effets sont observables dans les changements de la nature et de l'intervalle thermique des réorientations de spin dans les composés substitués.

2.13 Les composés $ErCo_4Al$ et $ErCo_4Ga$

Nous analysons maintenant les propriétés structurales et magnétiques des composés $ErCo_4Al$ et $ErCo_4Ga$. Les expériences de diffraction des rayons X ont démontré que seul le composé $ErCo_4Ga$ est monophasé. La phase $ErCo_4Al$ présente, quant à elle, des impuretés. Une analyse de la stabilité de la structure $CaCu_5$ a été détaillée lors du paragraphe 2.3.2.

2.13.1 Diffraction des neutrons

Nous avons réalisé des mesures de diffraction des neutrons sur le composé $ErCo_4Ga$ afin de déterminer ses caractéristiques structurales et magnétiques à l'échelle microscopique. La phase $ErCo_4Al$ présentant des impuretés, elle n'a pas fait l'objet d'expériences de diffraction neutronique. Le tableau 2.17 résume les principaux résultats des analyses de Rietveld de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à 300 K sur $ErCo_4Ga$.

| | <i>ErCo₄Ga</i> |
|--|---------------------------|
| T (K) | 300 |
| λ (Å) | 1,28 |
| Instrument | D1B |
| a (Å) | 4,965(1) |
| c (Å) | 4,025(1) |
| $\mu_{Er\ 1a}$ (μ_B) | 1,6 (1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 0,8(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,2(1) |
| Dir. Facile Aimantation | axe c |
| Occupation 2c (%Co) | 90 (2) |
| Occupation 3g (%Co) | 73 (2) |
| χ^2 | 14,8 |
| R_{Bragg} (%) ; R_{mag} (%) ; R_{wp} (%) | 9,7 ; 9,9 ; 12,3 |

Tableau 2.17. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus par affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique à 300 K du composé $ErCo_4Ga$.

Les paramètres de maille obtenus lors des analyses de Rietveld du diffractogramme neutronique de $ErCo_4Ga$ sont en bon accord avec ceux déterminés par la diffraction des rayons X à 300 K. Les atomes de Ga préfèrent occuper le site 3g de la structure $CaCu_5$. Ce résultat a été discuté en détail lors de l'étude des composés à base d'yttrium. La figure 2.65 présente un exemple de diagramme de diffraction des neutrons enregistré pour le composé $ErCo_4Ga$ à 300 K (D1B). Les analyses de Rietveld ont prouvé l'absence des dumb-bells de Co dans $ErCo_4Ga$. Ce résultat est aussi conforté par la réduction du rapport c/a lors de la substitution du gallium au cobalt dans $ErCo_5$ (voir paragraphe 2.4), indiquant une expansion de la maille dans le plan de base (a,b).

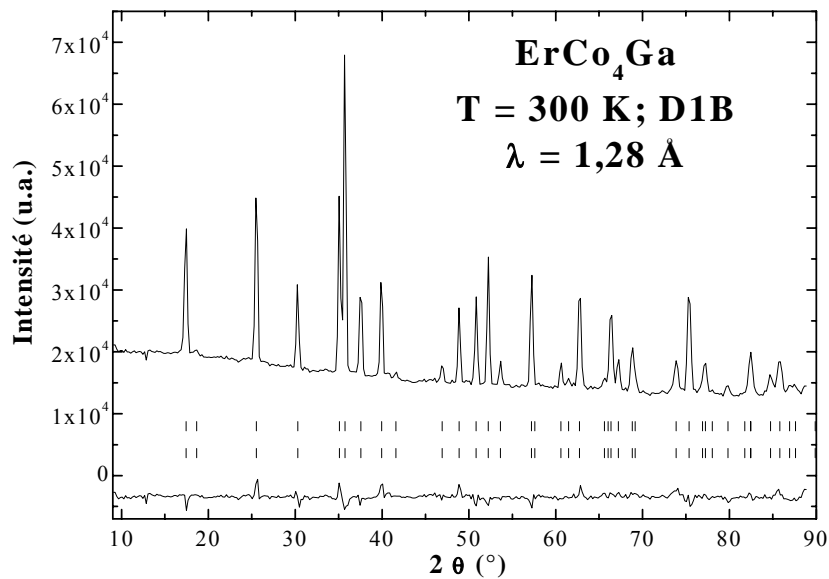


Figure 2.65. Diagramme de diffraction neutronique du composé $ErCo_4Ga$ à 300 K. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

L'affinement du diagramme de diffraction neutronique de $ErCo_4Ga$ a démontré la présence d'un couplage ferrimagnétique entre les moments magnétiques des sous-réseaux de cobalt et d'erbium. Les mesures magnétiques confirment ce couplage ferrimagnétique dans les deux composés étudiés. La somme des moments magnétiques déterminés par la diffraction neutronique est en très bon accord avec les mesures d'aimantation réalisées à 300 K pour le composé $ErCo_4Ga$. De plus, la direction de facile aimantation à température ambiante suit l'axe c de la structure hexagonale.

2.13.2 Direction de facile aimantation

Le caractère direction uniaxiale de facile aimantation à 300 K a été déterminée par mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés sous champ magnétique. Ces expériences montrent une orientation des moments magnétiques selon l'axe c pour les deux composés $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Al$. Cela confirme le résultat obtenu par diffraction neutronique sur le composé $ErCo_4Ga$.

2.14 Conclusions

Notre analyse de la stabilité des phases RCo_{5-x}Al_x et RCo_{5-x}Ga_x a démontré que la présence de ces éléments de substitution augmente le domaine de stabilité de la phase CaCu₅, mais les effets du gallium sont beaucoup plus remarquables. Les substitutions des éléments M au cobalt dans les composés RCo₅ produisent une expansion du volume de la maille cristalline. Quant aux propriétés magnétiques, la température d'ordre magnétique et l'aimantation du sous-réseau de cobalt sont fortement réduites lors de la substitution.

Grâce aux expériences de diffraction des neutrons nous avons mis en évidence l'occupation préférentielle des atomes substituants M au cobalt pour le site cristallographique 3g de la structure CaCu₅. Cela a été relié à des effets stériques, thermodynamique ou des distances inter-atomiques entre les atomes R et M dans la structure CaCu₅. L'aimantation et l'anisotropie uniaxiale du sous-réseaux de cobalt diminuent lors du passage de YCo₅ à YCo₄M, quel que soit l'élément M. Cela est dû aux hybridations 3*d-p* entre le cobalt et les éléments *p* substituants.

Dans certains composés RCo₄M avec R = Pr, Nd, Dy et Ho, des phénomènes de réorientation de spin ont été mis en évidence et analysés dans le modèle à deux sous-réseaux magnétiques. Ce comportement peut être associé à des effets magnéto-élastiques comme la thermodiffraction neutronique l'a montré dans les composés PrCo₄M. Les phases PrCo₄M présentent aussi des processus d'aimantation de premier ordre (FOMP) dans les isothermes d'aimantation enregistrées à basse température.

Le couplage d'échange entre les sous-réseaux magnétiques de Gd et Co dans les composés GdCo₄M et GdCo₄B a été analysé par des mesures de diffusion inélastique des neutrons. L'hybridation 3*d-p* influence peu ce couplage pourtant ses effets sur les propriétés magnétiques (M_S et T_C) sont importants.

En conclusion, nous avons mené une analyse systématique les propriétés structurales et magnétiques des composés de type RCo₄Al et RCo₄Ga. Un résumé de tous ces résultats est proposé dans la figure 2.66 qui présente les diagrammes de phases magnétiques des composés RCo₅, RCo₄Al et RCo₄Ga.

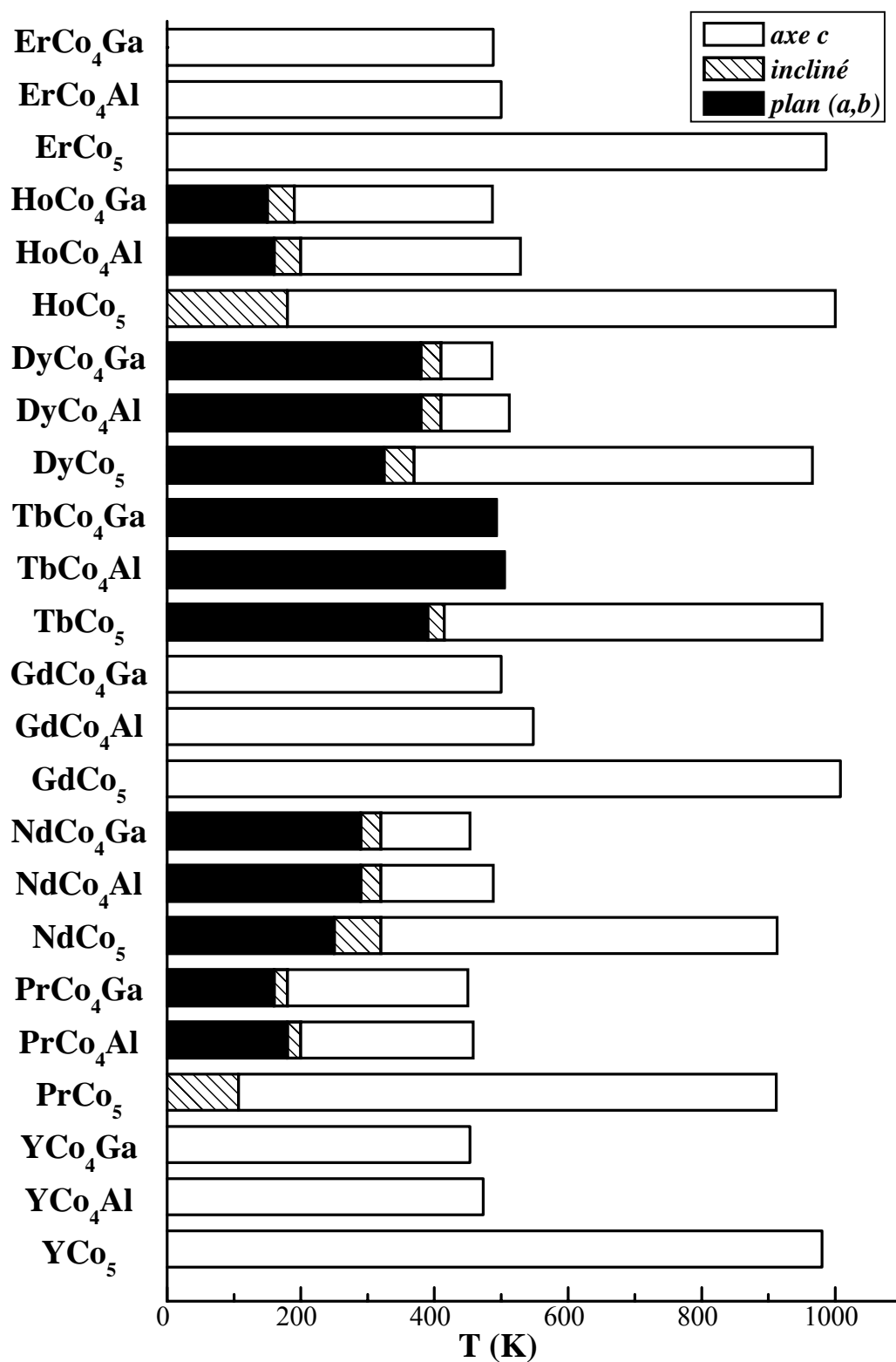


Figure 2.66. Diagrammes de phases magnétiques des composés RCo_5 , RCo_4Al et RCo_4Ga ($R = Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$ et Er).

Bibliographie

- [AME02] K.B. Ameen et M.L. Bhatia, *J. Alloys and Comp.*, sous presses (2002).
- [AST85] G. Asti, F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri, L. Pareti et S. Rinaldi, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 1924.
- [AST90] G. Asti, dans « *Ferromagnetic Materials* », vol. 5, ed. K.H.J. Buschow et E.P. Wolfarth, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1990.
- [AST94] G. Asti, *IEEE Trans. Mag.*, 30 (1994) 991.
- [BOE88] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema et A.K. Niessen « *Cohesion in metals. Transition metal alloys* » vol.1, ed. F.R. de Boer et D.G. Pettifor, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [BRO72] F.A.J. Den Broder et K.H.J. Buschow, *J. Less Comm. Metals*, 26 (1972) 65.
- [BUS66] K.H.J. Buschow, *Z. Metallk.*, 57 (1966) 728.
- [BUS68] K.H.J. Buschow et A.S. van der Goot, *J. Less Comm. Metals*, 14 (1968) 323.
- [BUS69] K.H.J. Buschow et A.S. van der Goot, *J. Less Comm. Metals*, 17 (1969) 249.
- [BUS71] K.H.J. Buschow, *Philips Res. Repts.*, 26 (1971) 49.
- [BUS72] K.H.J. Buschow, *J. Less Comm. Metals*, 29 (1972) 283.
- [BUS74] K.H.J. Buschow, *J. Less Comm. Metals*, 37 (1974) 91.
- [BUS77] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, 40 (1977) 1179.
- [BUS98] K.H.J. Buschow, F.M. Mulder et R.C. Thiel, *J. Alloys and Comp.*, 275-277 (1998) 498.
- [BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R. Kirchmayr, « *Magnetic Properties of Metals* », vol. 19, subvol. d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [BUR96] E. Burzo, S. Bodea, D. Pop, V. Pop, R. Ballou et Gh. Borodi, *J. Alloys and Comp.*, 242 (1996) L5.
- [CAM72] I.A. Campbell, *J. of Physics F*, 2 (1972) L47.
- [CAS00] E.N. Caspi, H. Pinto et M. Melamud, *J. Appl. Phys.*, 81 (2000) 416.
- [CHA00a] C. Chacon Thèse, Université Joseph Fourier, 2000.
- [CHA00b] C. Chacon et O. Isnard, *J. Solid State Chem.*, 154 (2000) 242.
- [CHA01] C. Chacon et O. Isnard, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 447.
- [CHU82] Y.C. Chuang, C.H. Wu et H.B. Chang, *J. Less Comm. Metals*, 83 (1982) 235.
- [CHU85a] Y.C. Chuang, C.H. Wu et H.B. Chen, *J. Less Comm. Metals*, 106 (1985) 41.
- [CHU85b] Y.C. Chuang, C.H. Wu et H.B. Chen, *J. Less Comm. Metals*, 106 (1985) 219.
- [DEC82] B. Decrop, J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire et J. Chapert, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 1953.
- [DEP77] J. Déportes, Thèse, Université de Grenoble, 1977.
- [DUC92] N.H. Duc, T.D. Hien et D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 (1992) 1344.

- [DUC93] N.H. Duc, T.D. Hien, D. Givord, J.J.M. Franse et F.R. de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 124 (1993) 305.
- [DUC95] N.H. Duc et D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.*, 151 (1995) L13.
- [DUC97] N.H. Duc, dans « *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* », vol. 24, ed. K.A. Gschneider, Jr. et L. Eyring, Elsevier Science, Amsterdam, 1997.
- [ELE74] J.B.A.A. Elemans et K.H.J. Buschow, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 24 (1974) 393.
- [FEL89] I. Felner, A. Grayevsky et N. Kaplan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 81 (1989) 179.
- [FRA93] J.J.M Franse et R.J. Radwanski, dans « *Handbook of Magnetic Materials* », vol. 7 ed. K.H.J. Buschow, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1993.
- [FRE85] M. A. Fremy, D. Gignoux, J.M. Moreau, D. Paccard et L. Paccard, *J. Less-Comm. Met.*, 106 (1985) 251.
- [GIV99] D. Givord et D. Courtois, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197 (1999) 684.
- [HAU40] W. Haucke et R.T. Werner, *Zeits f. Anorg. Allg. Chemie.*, 244 (1940) 17.
- [HEW79] A. Hewat, *Acta Cryst.*, A 35 (1979) 248.
- [HUT64] M.T. Hutchings, *Solid State Phys.*, 16 (1964) 227.
- [IDO90] H. Ido, K. Konno, S.F. Cheng, W.E. Wallace et S.G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 4638.
- [IDO91] H. Ido, K. Konno et T. Ito, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 5551.
- [IDO92] H. Ido, K. Konno, T. Ito, S.F. Cheng, S.G. Sankar et W.E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 (1992) 1361.
- [KLE75] H.P. Klein, A. Menth et R.S. Perkins, *Physica B*, 80 (1975) 153.
- [KON92] K. Konno, H. Ido et K. Maki, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 (1992) 1369.
- [KON93] K. Konno, H. Ido, S.F. Cheng, S.G. Sankar et W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 5929.
- [KUZ74] Y. B. Kuz'ma et N.S. Bilonizhko, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 18 (1974) 447.
- [LIU94] J.P. Liu, Thèse, Université d'Amsterdam, 1994.
- [LOE91] M. Loewenhaupt et I. Sosnowska, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 5967.
- [LOE94] M. Loewenhaupt, P. Tils, K.H.J. Buschow, R.S. Eccleston, *J. Magn. Magn. Mater.*, 138 (1994) 52.
- [LOE96] M. Loewenhaupt, P. Tils, K.H.J. Buschow et R.S. Eccleston, *J. Magn. Magn. Mater.*, 152 (1996) 10.
- [MA91] B.M. Ma, E.B. Boltich, S.G. Wallace, S.K. Malik et C.V. Tomy, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 6061.
- [MAG99] « *Magnétisme* » vol. I, sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie, Grenoble, 1999.
- [MAR01] F. Maruyama, *J. Alloys and Comp.*, 320 (2001) 7.
- [MOZ95] O. Moze et K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 146 (1995) 111.
- [MOZ96] O. Moze, L. Pareti, A. Paoluzi et K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 11550.

- [MUL94] F.M. Mulder, R.C. Thiel, D.P. Middleton et K.H.J. Buschow, *J. Alloys and Comp.*, 210 (1994) 255.
- [MUL95] F.M. Mulder, R.C. Thiel, L.J. de Jongh et K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 150 (1995) 25.
- [NES59] E.A. Nesbitt, J.H. Wernick et E. Corenzwit, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) 365.
- [NOR90] L. Nordström, O. Eriksson, M.S.S. Brooks et B. Johansson, *Phys. Rev B*, 41 (1990) 9111.
- [NOR92] L. Nordström, M.S.S. Brooks et B. Johansson, *J. Phys. Condens. Mater.*, 4 (1992) 3261.
- [PAR92] L. Pareti, M. Solzi et G. Marusi, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 3009.
- [PEA80] W.B. Pearson, *Zeitschrift für Kristallographie*, 151 (1980) 301.
- [PEA85] « *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* », vol. 2, ed. P. Villars et L.D. Calvert, American Society for Metals, 1985.
- [POP01] V. Pop, I. Chicinaș et N. Jumate, « *Fizica materialelor. Metode experimentale* ». Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2001 (en roumain).
- [RAD86] R.J. Radwanski, *J. Magn. Magn. Mater.*, 62 (1986) 120.
- [RAY77] G.V. Raynor, *J. Less-Comm. Met.*, 53 (1977) 167.
- [ROU91] C.D. Rousti, J.K. Yakintos et E. Gamari-Seale, *J. Magn. Magn. Mater.*, 102 (1991) 275.
- [ROU97] C.D. Rousti, J.K. Yakintos et E. Ressouche, *J. Alloys and Comp.*, 256 (1997) 61.
- [ROU98] C.D. Rousti, *J. Alloys and Comp.*, 275 - 277 (1998) 27.
- [ROT73] F. Rothwarf, H.A. Leupold, J. Greedan, W.E. Wallace et Dilip K. Das, *Int. J. Magn.*, 4 (1973) 267.
- [SCH01] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez Carjaval, O. Moze, W. Kocklmann, L.D. Tung et K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 231 (2001) 162.
- [SCH94] P. Schobinger-Papamantellos, D.P. Middleton et K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, 206 (1994) 189.
- [SEA92] V.F. Sears, *Neutron news*, 3 (1992) 26.
- [SHI59] G. Shirane, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 282.
- [STE52] K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, A65 (1952) 205.
- [STE01] L. Steinbeck, M. Richter et H. Eschrig, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 184431.
- [STR79] R.L. Streever, *Phys. Rev. B*, 19 (1979) 2704.
- [STR88] K.J. Strnat, dans « *Ferromagnetic materials* », vol. 4, ed. E.P. Wohlfarth et K.H.J. Buschow, Elsevier Science North - Holland, Amsterdam, 1988.
- [SUC54] W. Sucksmith et F.R.S. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225 (1954) 362.
- [TAS75] F. Tasset, Thèse, Université de Grenoble, 1975.
- [TAY75] K.N.R. Taylor et C.A. Poldy, *J. Phys F: Metal Phys.*, 5 (1975) 1593.
- [TEA68] E.T. Teatum, K.A. Gschneidner et J.T. Waber, Los Alamos Report, LA-4003, University of California (1968).

- [THA96a] C.V. Thang, P.E. Brommer, J.H.P. Colpa, E. Brück, A.A. Menovsky, N.P. Thuy et J.J.M. Franse, *J. Alloys and Comp.*, 245 (1996) 100.
- [THA96b] C.V. Thang, N.P. Thuy, T.D. Hien, J.J.M. Franse, J.H.P. Colpa, P.E. Brommer et E. Brück, *J. Magn. Magn. Mater.*, 157/158 (1996) 643.
- [THA96c] C.V. Thang, Thèse, Université d'Amsterdam, 1996.
- [THA98a] C.V. Thang, N.P. Thuy, P.E. Brommer et J.J.M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.*, 186 (1998) 386.
- [THA98b] C.V. Thang, N.H. Duc, M.M. Tan, N.P. Thuy, E. Brück, P.E. Brommer et J.J.M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.*, 177-181 (1998) 819.
- [THU88] N.P. Thuy, J.J.M. Franse, N.M.Hong et T.D. Hien, *J. de Physique*, C8, 49 (1988) 499.
- [TUN99] L.D. Tung et K.H.J. Buschow, *J. Alloys and Comp.*, 291 (1999) 37.
- [VEL68] W.A.J.J. Velge et K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 1717.
- [VOG47] R. Vogel et W. Fülling, *Metallforschung*, 2 (1947) 97.
- [WER59] J.H. Wernick et S. Geller, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 662.
- [ZLO02a] C. Zlotea et O. Isnard, *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245 (2002) 834 ; C. Zlotea et O. Isnard, *J. Magn. Magn. Mater.*, 253 (2002) 118.
- [ZLO02b] C. Zlotea et O. Isnard, *J. Alloys and Comp.*, 346 (2002) 29.
- [ZLO02c] C. Zlotea et O. Isnard, *Journal of Physics : Condensed Mater*, 14 (2002) 10211.

CHAPITRE 3

Effets de la substitution du fer au cobalt

sur les propriétés structurales et magnétiques

de $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ ($M = \text{Al et Ga}$)

Afin d'approfondir la connaissance des systèmes R-T-Al et R-T-Ga où T = métal de transition 3d, nous étudions dans ce chapitre les effets de la substitution du fer au cobalt dans les phases RCo_4Al et RCo_4Ga avec R = Pr. La substitution du fer au cobalt constitue un moyen de changer les propriétés physiques des composés PrCo_4M (M = Al et Ga) et ainsi de mieux comprendre leur comportement.

Rappelons que, bien que possédant des configurations électroniques proches, le fer et le cobalt présentent des propriétés physiques différentes. A l'état métallique, le fer et le cobalt présentent des températures de Curie sensiblement différentes (1043 et 1394 K, respectivement). Par contre, c'est le fer qui possède une aimantation supérieure à celle du cobalt (2,16 contre 1,72 μ_B à 300 K).

3.1 Rappels préliminaires

Les propriétés magnétiques intéressantes des composés à base d'éléments de terre rare et de cobalt de type RCo_5 ont stimulé la recherche des phases analogues à base de fer. Toutefois, des composés à base de fer de type RFe_5 ne se forment pas et ceci, quel que soit l'élément de terre rare. Ainsi, le seul composé de type RFe_5 cristallisant dans la structure CaCu_5 rapporté à ce jour est stabilisé pour l'actinide R = Th [ELE74]. Les recherches ultérieures se sont concentrées soit sur la synthèse de phases métastables adoptant la structure-type CaCu_5 [STA86], soit sur des essais de stabilisation de cette structure par ajout d'un troisième élément (par exemple, le bore) [CHE83]. La synthèse de phases métastables est possible soit en effectuant des trempes rapides, soit sous forme de couches minces. La stabilisation, en ajoutant du bore, produit des composés de type RFe_4B qui sont stables exclusivement pour les derniers éléments de la série des lanthanides R = Er, Tm et Lu [CHE83, NOO85]. Signalons que ces composés cristallisent dans la structure-type CeCo_4B découverte par Kuz'ma [KUZ74].

Tenant compte de l'impossibilité d'obtenir des phases stables RFe_5 adoptant la structure CaCu_5 , de nombreuses études ont été dédiées aux propriétés physiques des composés pseudo-binaires de type $\text{RT}_{5-x}\text{Fe}_x$ où R = Y, élément de terre rare ou Th et T = Co, Ni [ROT73, ELE74, TAY75, ELE75]. La problématique majeure de ces séries pseudo-binaires est la quantité maximale de fer que l'on peut substituer au cobalt ou au nickel en synthétisant des échantillons monophasés de type CaCu_5 , autrement dit, la recherche de la limite de solubilité du fer dans ces composés. Dans les séries à base d'yttrium ou d'élément de terre rare, la limite

de solubilité du fer s'avère être très faible. Par exemple, la quantité maximale de fer produisant encore des composés monophasés est $x \approx 1$ dans le système $\text{YT}_{5-x}\text{Fe}_x$ ($T = \text{Co}$ et Ni) [ROT73, TAY75] et seulement $x \approx 0,5$ dans la série $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ [ALA85]. Bien sur, dans les séries à base de thorium $\text{ThT}_{5-x}\text{Fe}_x$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) $x = 5$ [ELE74, ELE75].

Une explication possible de la solubilité très faible du fer dans les composés à base d'élément de terre rare et métaux de transition $3d$ (Co, Ni) est basée sur l'enthalpie de formation de l'alliage, ΔH . La stabilité des phases à base d'élément de terre rare et métaux de transition $3d$ augmente selon la séquence : Fe, Co et Ni . Ainsi, pour les phases YT_5 , les valeurs de l'enthalpie de formation de l'alliage, ΔH , sont : $-1, -18$ et -26 kJ/mol pour $T = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni , respectivement, d'après le modèle de Miedema [MIE75, BUS77]. Nous observons que les valeurs de l'enthalpie de formation de l'alliage sont négatives pour tous les trois métaux de transition $3d$ mais, il existe une différence d'ordre de grandeur. Les enthalpies de formation pour $T = \text{Co}$ et Ni en valeur absolue sont d'un ordre de grandeur supérieur à celle correspondante à $T = \text{Fe}$. En conséquence, la comparaison des enthalpies explique de manière satisfaisante la valeur très réduite de la limite de solubilité du fer dans les composés RT_5 .

Une autre approche consiste à examiner la variation relative du volume de la maille lors de la substitution du fer au cobalt ou nickel dans RT_5 . Dans YCo_5 , la substitution du fer au cobalt produit une brusque expansion de la maille selon l'axe c [TAY75]. Cette dilatation anisotrope de la maille lors de la substitution du fer au cobalt peut être à l'origine de la non-stabilité de la phase RT_5 pour de fortes teneurs en fer. L'expansion brusque de la maille selon l'axe c est accompagnée par une augmentation du rapport c/a . Ainsi, l'étude du paramètre c/a peut nous informer sur la variation relative de la maille lors de la substitution du fer et éventuellement indiquer la non-stabilité des phases.

3.2 Limite de solubilité du fer dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$

Nous avons cherché à déterminer les limites de solubilité du fer pour les systèmes pseudo-binaires $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont été les techniques mises en oeuvre pour mener cette étude. Ainsi, pour certaines compositions étudiées qui s'avèrent être polyphasées après diffraction des rayons X, nous avons déterminé la nature des phases présentes dans l'échantillon en utilisant la microscopie électronique à balayage, plus précisément, la microanalyse X. Chaque échantillon a fait l'objet d'un recuit d'homogénéisation à 900 °C pendant 7 jours.

Nous avons synthétisé les échantillons $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ pour les teneurs en fer $x = 0, 1, 2, 3, 4$. Les expériences de diffraction des rayons X ont permis la détermination de la limite de solubilité du fer dans la structure CaCu_5 . Nous avons observé que les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ sont monophasés pour $x < 2$, quelle que soit la nature de l'élément M. Pour des concentrations en fer plus élevées, la formation d'échantillons polyphasés est mise en évidence par les pics de diffraction supplémentaires, non-indexés dans le groupe d'espace $\text{P6}/\text{mmm}$. Cela a été aussi confirmé par des mesures thermomagnétiques ou de microscopie électronique à balayage. Ainsi, les composés $\text{PrCo}_2\text{Fe}_2\text{Ga}$ ($x = 2$) et PrCoFe_3Ga ($x = 3$) sont polyphasés.

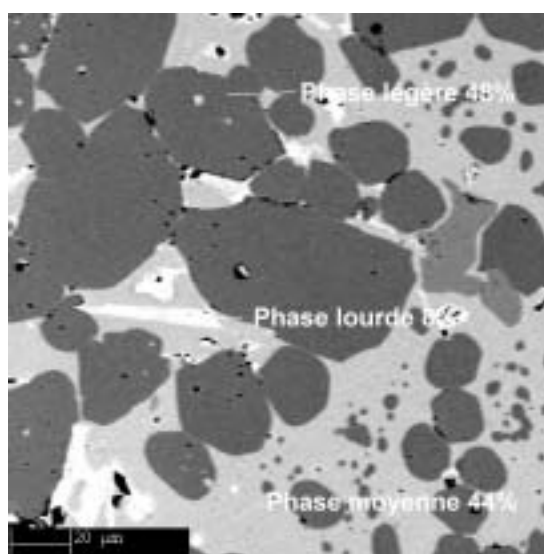


Figure 3.1. Image MEB en électrons retrodiffusés de la surface du composé $\text{PrCo}_2\text{Fe}_2\text{Ga}$. Trois phases distinctes sont observées: phase légère, intermédiaire et lourde.

Une image de MEB en contraste chimique (en électrons retrodiffusés) de la surface polie de l'échantillon $\text{PrCo}_2\text{Fe}_2\text{Ga}$ ($x = 2$) est montrée dans la figure 3.1. Il y a trois phases distinctes qui peuvent être observées dans cette image de MEB, qui correspondent à trois compositions différentes. La phase légère (noire sur l'image MEB qui correspond à 48 % de la surface analysée) a approximativement la composition recherchée $\text{PrCo}_2\text{Fe}_2\text{Ga}$. La phase intermédiaire (grise) représente en pourcentage de 44 % de la surface et a la composition $\text{Pr}_{0.9}(\text{Ga}_{0.42}\text{Co}_{0.39}\text{Fe}_{0.23})_2$. La phase lourde (blanche, 8 % de la surface analysée) présente une composition plus riche en éléments lourds : $\text{Pr}_{0.97}(\text{Co}_{0.54}\text{Ga}_{0.42}\text{Fe}_{0.06})$.

Pour l'échantillon PrCoFe_3Ga ($x = 3$) l'image en contraste chimique obtenue par MEB (figure 3.2) montre clairement l'existence de trois phases différentes.

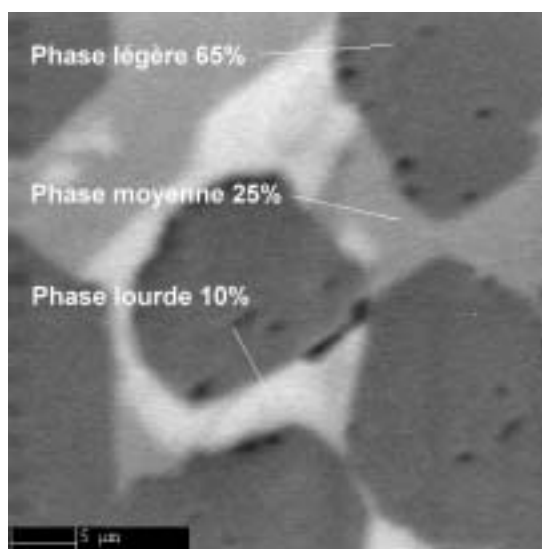


Figure 3.2. Image MEB en électrons retrodiffusés de la surface du composé PrCoFe_3Ga . Trois phases distinctes sont observées : phase légère, intermédiaire et lourde.

Nous retrouvons pour 65 % de la surface analysée la phase $\text{PrCoFe}_{3,3}\text{Ga}_{0,7}$ qui se rapproche de celle recherchée. Une deuxième phase intermédiaire (25 %) possède la stœchiométrie $\text{PrFeCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ (PrFe_2) tandis que, une troisième phase lourde (environ 10 %) correspond à Pr_2Ga .

Une étude de diffraction X a été réalisée pour l'échantillon PrFe_4Ga montrant l'impossibilité d'obtention de cette stœchiométrie. Cet échantillon présente deux phases différentes qui ne sont pas miscibles : le Fe et le composé intermétallique PrGa .

En conclusion, dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique, la limite de solubilité du fer dans PrCo_4M est $x < 2$, quel que soit l'élément substituant M [ZLO02]. Une quantité de fer supérieure à cette limite produit des échantillons polyphasés, comme cela a été démontré lors des études de microscopie électronique à balayage. Il est cependant possible d'avoir une teneur légèrement plus forte en fer dans la structure CaCu_5 , mais à condition de réduire le taux d'élément M (ex. $\text{PrCoFe}_{3,3}\text{Ga}_{0,7}$ dans le composé avec $x = 3$).

La limite de solubilité du fer obtenue est en bon accord avec les résultats publiés précédemment [KON92, THA95]. Konno *et. al.* proposent une limite de solubilité du fer de $x = 1,5$ dans la série $\text{NdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$. Tandis que Thang *et. al.* trouvent une valeur de $x = 1,8$ et $1,5$ pour les systèmes $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{HoCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, respectivement.

Il est intéressant de comparer la limite de solubilité du fer dans les systèmes $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ ($M = \text{Al}$ et Ga) avec celles déterminées dans les composés $\text{RCo}_{5-x}\text{Fe}_x$. Rappelons que $x \approx 1$ dans la série $\text{YT}_{5-x}\text{Fe}_x$ ($T = \text{Co}$ et Ni) [ROT73, TAY75] et $x \approx 0,5$ dans $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ [ALA85]. Nous observons que la limite de solubilité du fer dans les systèmes $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ est toujours supérieure à celle rapportée dans les composés $\text{RCo}_{5-x}\text{Fe}_x$. Nous en déduisons que la présence d'atomes d'aluminium ou de gallium induit une augmentation de la limite de solubilité du fer formant des échantillons monophasés avec la structure CaCu_5 . Afin de vérifier cela, comparons nos résultats avec la limite de solubilité du fer dans les borures $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, le bore étant un élément appartenant au même groupe du tableau périodique que le gallium ou l'aluminium. Cette comparaison peut nous informer si nous assistons à une tendance générale d'augmentation de la concentration maximale du fer en présence d'éléments p (B, Al et Ga).

Les borures RCo_4B adoptent la structure-type CeCo_4B (surstructure de CaCu_5). Une étude récente a démontré que la limite de solubilité du fer dans le système $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ est de $x = 3$ [CHA01]. De plus, dans le système RCo_4B , avec les derniers éléments de la série de terres rares ($R = \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu), une substitution complète du fer au cobalt est possible [CHE83]. Les phases RFe_4B , contenant ces éléments de terre rare, sont stables et cristallisent, elles aussi, dans la structure-type CeCo_4B . La limite de solubilité du fer dans les borures RCo_4B dépend donc de la nature de l'élément de terre rare. Ainsi, une valeur de $x = 1,5$ a été rapporté pour la série $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [JIA86]. Nous constatons donc que la limite de solubilité du fer dans les séries PrCo_4M ($M = \text{B}, \text{Al}$ et Ga) présente des valeurs comparables, quelle que soit la nature de l'élément M .

En conclusion, la présence d'éléments p , tels que B, Al ou Ga , induit une augmentation de la limite de solubilité du fer dans les composés RCo_4M par rapport à celle déterminée dans les phases RCO_5 . Nous remarquons aussi que, pour les éléments de la fin de la série de terres rares ($R = \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu), la présence du bore est plus efficace puisqu'elle conduit à une augmentation de la limite de solubilité du fer à $x = 4$, les phases ErFe_4B , TmFe_4B et LuFe_4B étant stables.

Après la détermination de la limite de solubilité du fer dans nos séries ($x < 2$), nous poursuivons avec l'étude structurale et magnétique des composés monophasés de type $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ avec différents teneurs en fer : $x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$. Afin de mettre en évidence les effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés physiques de

nos composés, les phases PrCo_4Al et PrCo_4Ga ($x = 0$) seront toujours citées en référence lors de ce chapitre même si, elles ont déjà fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre précédent (paragraphe 2.7).

3.3 Propriétés structurales

3.3.1 Paramètres de maille

Afin de déterminer les paramètres de maille de ces composés, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X à la température ambiante. Comme nous en avons discuté auparavant, ces composés sont monophasés et cristallisent dans la structure-type CaCu_5 . Le tableau 3.1 regroupe les caractéristiques structurales des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ avec différentes teneurs en fer : $x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$, déterminées grâce aux expériences de diffraction des rayons X.

| | x, teneur en fer | a(Å) | c(Å) | V(Å ³) | c/a |
|--|------------------|----------|----------|--------------------|-------|
| <i>PrCo₄Ga</i> | 0 | 5,081(1) | 4,028(1) | 90,1 | 0,793 |
| <i>PrCo_{3,5}Fe_{0,5}Ga</i> | 0,5 | 5,093(1) | 4,036(1) | 90,7 | 0,792 |
| <i>PrCo₃FeGa</i> | 1 | 5,105(1) | 4,046(1) | 91,3 | 0,792 |
| <i>PrCo_{2,5}Fe_{1,5}Ga</i> | 1,5 | 5,115(1) | 4,052(1) | 91,8 | 0,792 |
| <i>PrCo₄Al</i> | 0 | 5,075(2) | 4,043(2) | 90,2 | 0,796 |
| <i>PrCo_{3,5}Fe_{0,5}Al</i> | 0,5 | 5,088(1) | 4,053(1) | 90,9 | 0,796 |
| <i>PrCo₃FeAl</i> | 1 | 5,116(2) | 4,071(1) | 92,3 | 0,795 |
| <i>PrCo_{2,5}Fe_{1,5}Al</i> | 1,5 | 5,125(1) | 4,056(1) | 92,3 | 0,791 |

Tableau 3.1. Paramètres de maille, volume de la maille et rapport c/a des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ pour différentes teneurs en fer : $x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$.

Nous constatons une augmentation des paramètres de maille lors de la substitution du fer au cobalt. Cela est dû au rayon atomique du fer supérieur à celui du cobalt : 1,27 Å, pour le fer contre 1,25 Å, pour le cobalt [TEA68]. Le volume de la maille augmente d'une manière anisotrope. Cette expansion est plus prononcée dans le plan de base (a,b) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lors de la substitution.

3.3.2 Localisation des atomes de fer par diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons sur poudre a été utilisée afin de déterminer le schéma de substitution du fer au cobalt ainsi que les structures magnétiques des composés étudiés.

Lors de notre étude antérieure sur les phases RCo_4Al et RCo_4Ga , nous avons démontré que les atomes d'aluminium et de gallium occupent préférentiellement le site 3g, quel que soit l'élément de terre rare. Pour limiter le nombre de paramètres à affiner, nous avons utilisé ce résultat afin de déterminer la localisation des atomes de fer dans la structure CaCu_5 . Ainsi, nous avons bloqué les taux d'occupation d'aluminium et de gallium aux valeurs obtenues pour les composés RCo_4Al et RCo_4Ga correspondants. Pour le composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Ga}$ un meilleur affinement a été obtenu lorsque les atomes de gallium occupent exclusivement le site 3g. Les moments magnétiques du cobalt sur chaque site cristallographiques ont eux aussi été contraint aux valeurs déterminées dans les phases RCo_4Al et RCo_4Ga . Ainsi, dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0,5 ; 1 \text{ et } 1,5$), seuls l'occupation du fer sur chaque site et l'amplitude du moment magnétique du fer ont été affinés. La localisation précise des atomes de fer dans la structure CaCu_5 a été réalisée grâce au contraste de longueurs de diffusion cohérentes des éléments impliqués : 0,45 ; 0,25 ; 0,94 ; 0,34 ; 0,73 10^{-12} cm pour Pr, Co, Fe, Al et Ga, respectivement [SEA92].

Les occupations des sites 2c et 3g par les atomes de fer ont été déterminées grâce aux diagrammes de diffraction enregistrés à une courte longueur d'onde qui permettent d'accéder à un plus grand domaine de l'espace réciproque. Les valeurs ainsi déterminées ont servi de références lors des affinements des diffractogrammes neutroniques mesurés à 2 K.

Les facteurs de confiances et les résultats structuraux des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons réalisés à 2 et 300 K pour les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0,5 ; 1 \text{ et } 1,5$) sont présentés dans le tableau 3.2. Ce tableau contient les occupations des sites 2c et 3g par les atomes de fer, d'aluminium ou de gallium, les paramètres de maille obtenus à 2 et 300 K ainsi que les facteurs de confiance des analyses de Rietveld. Comme attendu, les paramètres de maille diminuent lorsque la température décroît.

| | $PrCo_{4-x}Fe_xM; M = Ga$ | | | $PrCo_{4-x}Fe_xM; M = Al$ | | |
|---|---------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| x | 0,5 | 1 | 1,5 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| Occupation des sites 2c et 3g par Fe et M (M = Al et Ga) | | | | | | |
| Site 2c (%Fe) | 6(2) | 12(1) | 27(1) | 6(2) | 12(1) | 25(1) |
| Site 3g (%Fe) | 14(2) | 26(2) | 31(2) | 13(2) | 27(2) | 35(2) |
| Site 2c (%M) | 12(1) | 13(1) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Site 3g (%M) | 25(2) | 24(2) | 33(2) | 33(2) | 33(2) | 33(2) |
| T = 300 K | | | | | | |
| λ (Å) | 1,287 _(D1B) | 1,911 _(D1A) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) |
| a (Å) | 5,092(1) | 5,104(1) | 5,113(2) | 5,088(1) | 5,118(2) | 5,126(1) |
| c (Å) | 4,034(2) | 4,043(1) | 4,056(4) | 4,052(1) | 4,061(10) | 4,055(1) |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 17,8; 8,5 | 3,0; 7,7 | 41,0; 13,5 | 16,3; 12,0 | 50,2; 11,4 | 18,5; 10,3 |
| R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 10,5; 10,5 | 9,5; 13,8 | 14,4; 14,3 | 10,4; 13,4 | 10,8; 13,9 | 10,4; 12,0 |
| T = 2 K | | | | | | |
| λ (Å) _(D1B) | 2,52 | 2,52 | 2,52 | 2,52 | 2,52 | 2,52 |
| a (Å) | 5,053(1) | 5,061(1) | 5,064(1) | 5,049(1) | 5,062(1) | 5,083(1) |
| c (Å) | 4,011(1) | 4,016(1) | 4,024(1) | 4,029(1) | 4,029(1) | 4,029(1) |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 67,6; 7,1 | 2,1; 2,0 | 28,5; 4,7 | 31,3; 5,0 | 5,6; 3,5 | 12,1; 6,0 |
| R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 7,5; 8,4 | 2,3; 8,4 | 4,7; 9,4 | 6,3; 7,7 | 4,2; 7,1 | 3,8; 9,5 |

Tableau 3.2. Facteurs de confiances et résultats structuraux des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutroniques à 300 et 2 K réalisés sur les composés $PrCo_{4-x}Fe_xAl$ et $PrCo_{4-x}Fe_xGa$ pour $x = 0,5 ; 1$ et $1,5$.

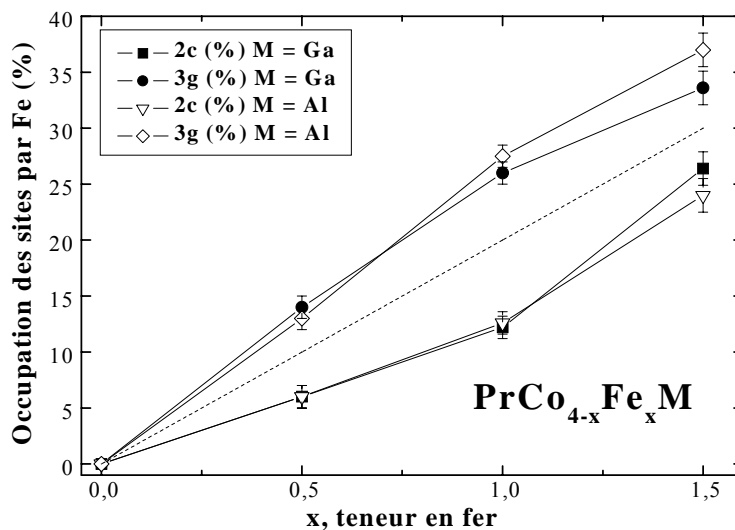


Figure 3.3. Taux d'occupation des sites 2c et 3g par le fer dans les composés $PrCo_{4-x}Fe_xAl$ et $PrCo_{4-x}Fe_xGa$. La ligne pointillée correspond à une distribution statistique des atomes de fer dans les deux sites disponibles.

Les atomes de fer occupent les deux sites cristallographiques de cobalt (2c et 3g), mais une préférence pour le site 3g est mise en évidence par les analyses Rietveld (tableau 3.2). La variation des occupations des sites 2c et 3g par les atomes de fer en fonction de la teneur en fer, x , dans les phases $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ est schématisée figure 3.3. Les occupations sont représentées en pourcentage du remplissage de chaque site. La variation des occupations du fer avec la concentration est comparée avec une distribution aléatoire des atomes de fer sur les deux sites disponibles (la ligne pointillée de la figure 3.3).

En conclusion, bien que les atomes de fer occupent les deux sites disponibles 2c et 3g, une préférence pour le site 3g est clairement démontrée dans nos composés, quel que soit l'élément M.

Une occupation préférentielle des atomes de fer pour le site cristallographique 3g de la structure CaCu_5 a été aussi rapportée dans la série $\text{ThCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ grâce aux expériences de diffraction des neutrons [ELE74]. De plus, les mesures de spectroscopie de Mössbauer réalisées sur les composés $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ ont démontré la même préférence des atomes de fer pour le site 3g [ALA85]. Récemment, des calculs de structure électronique des composés YCo_4T avec $\text{T} = \text{métal } 3d$ ont confirmé théoriquement que les éléments $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe occupent préférentiellement le site 3g de la structure CaCu_5 [UEB02].

L'explication la plus probable de la préférence d'atomes de fer pour le site 3g peut être reliée à un effet stérique, le rayon métallique du fer étant supérieur à celui du cobalt [TEA68]. En effet, le volume atomique dans la structure CaCu_5 est différent pour les deux sites de cobalt disponible. Par exemple, les volumes calculés des sphères de Wigner-Seitz pour les sites 2c et 3g sont 10,5 et 11,3 Å³, respectivement pour le composé YCo_5 . En conséquence, les atomes de fer plus gros vont préférer le site 3g disposant d'un volume supérieur à celui du site 2c.

Les analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutroniques ont montré une absence de dumb-bells des métaux de transition dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$). La présence des dumb-bells de métaux de transition est généralement accompagnée par une augmentation du rapport c/a . Tous les composés étudiés ici montrent au contraire une diminution du rapport c/a confirmant l'absence de dumb-bells des métaux de transition démontrée par les analyses neutroniques.

3.4 Propriétés magnétiques

Les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$) présentent un ordre ferromagnétique, comme attendu pour les intermétalliques à base d'éléments de terre rare légers et de métaux de transition $3d$. Les résultats des analyses neutroniques et les mesures d'aimantation réalisées sur ces composés confirment cet alignement parallèle entre les deux sous-réseaux magnétiques. Les caractéristiques magnétiques macroscopiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$) sont regroupées dans le tableau 3.3.

| | x, teneur en fer | T_C (K) | $M_S(\mu_B/\text{f.u.})$ | |
|--|------------------|-----------|--------------------------|--------|
| | | | 4K | 300K |
| <i>PrCo₄Ga</i> | 0 | 450(5) | 6,5(1) | 4,0(1) |
| <i>PrCo_{3,5}Fe_{0,5}Ga</i> | 0,5 | 506(5) | 6,9(1) | 5,0(1) |
| <i>PrCo₃FeGa</i> | 1 | 553(5) | 7,2(1) | 5,6(1) |
| <i>PrCo_{2,5}Fe_{1,5}Ga</i> | 1,5 | 583(5) | 7,6(1) | 6,2(1) |
| <i>PrCo₄Al</i> | 0 | 458(5) | 6,2(1) | 3,7(1) |
| <i>PrCo_{3,5}Fe_{0,5}Al</i> | 0,5 | 522(5) | 6,7(1) | 4,8(1) |
| <i>PrCo₃FeAl</i> | 1 | 543(5) | 7,0(1) | 5,5(1) |
| <i>PrCo_{2,5}Fe_{1,5}Al</i> | 1,5 | 578(5) | 7,3(1) | 6,1(1) |

Tableau 3.3. Caractéristiques magnétiques macroscopiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ pour différents teneurs en fer $x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$.

Le tableau 3.3 comprend les températures de Curie et les valeurs de l'aimantation à saturation à 4 et 300 K des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ pour différentes teneurs en fer $x = 0 ; 0,5 ; 1$ et $1,5$. Nous constatons que la substitution du fer au cobalt renforce les propriétés magnétiques de ces composés : aimantation à saturation (M_S) et température de Curie (T_C).

3.4.1 L'aimantation à saturation

Le renforcement de l'aimantation à saturation et de la température de Curie des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ (tableau 3.3), lorsque la concentration en fer augmente, est explicable dans le modèle de bande rigide du magnétisme itinérant des électrons $3d$.

La figure 3.4 présente les isothermes d'aimantation mesurées à 4 K des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$.

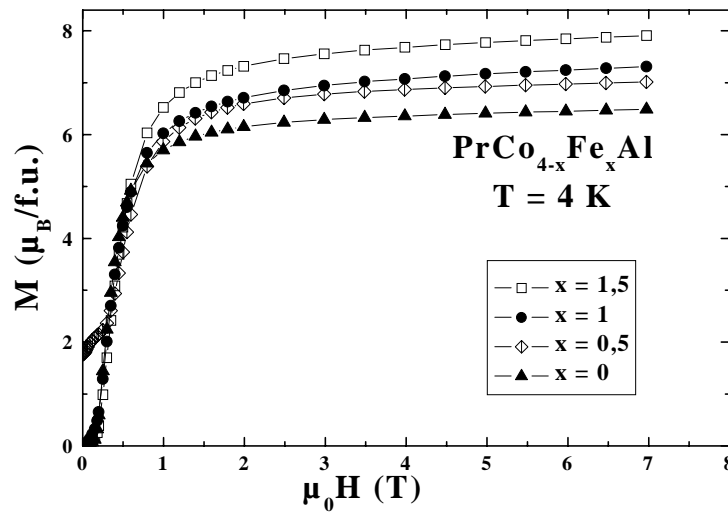


Figure 3.4. Isothermes d'aimantation mesurées à 4 K des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$.

Afin d'illustrer ce modèle, il convient d'utiliser la courbe universelle dite de **Slater-Pauling** [MAG99]. Cette courbe représente la variation du moment magnétique moyen $3d$ en fonction de la concentration d'électrons de conduction pour les alliages de métaux de transition $3d$ (figure 3.5). Dans une description phénoménologique de la courbe Slater-Pauling proposé par Friedel [FRI69], les électrons $3d$ des atomes de fer et de cobalt partagent la bande $3d$ commune qui devient moins peuplée lors de la substitution du fer au cobalt.

Pour le cobalt, présentant les propriétés d'un ferromagnétisme fort, la sous-bande spin-up est saturée, bien que la sous-bande spin-down soit incomplète. La substitution du fer au cobalt induit une diminution progressive du taux d'occupation de la sous-bande $3d$ spin-down. En conséquence, la séparation entre les deux sous-bandes $3d$ change, donc le moment magnétique moyen $3d$ est modifié.

Selon la courbe de Slater-Pauling pour des faibles teneurs en fer dans les composés Fe-Co, la réduction du nombre moyen d'électron $3d$ induit progressivement un renforcement du moment magnétique moyen $3d$ (cf. figure 3.5). Puis, le moment magnétique moyen $3d$ passe par un maximum avant de descendre pour des fortes teneurs en fer.

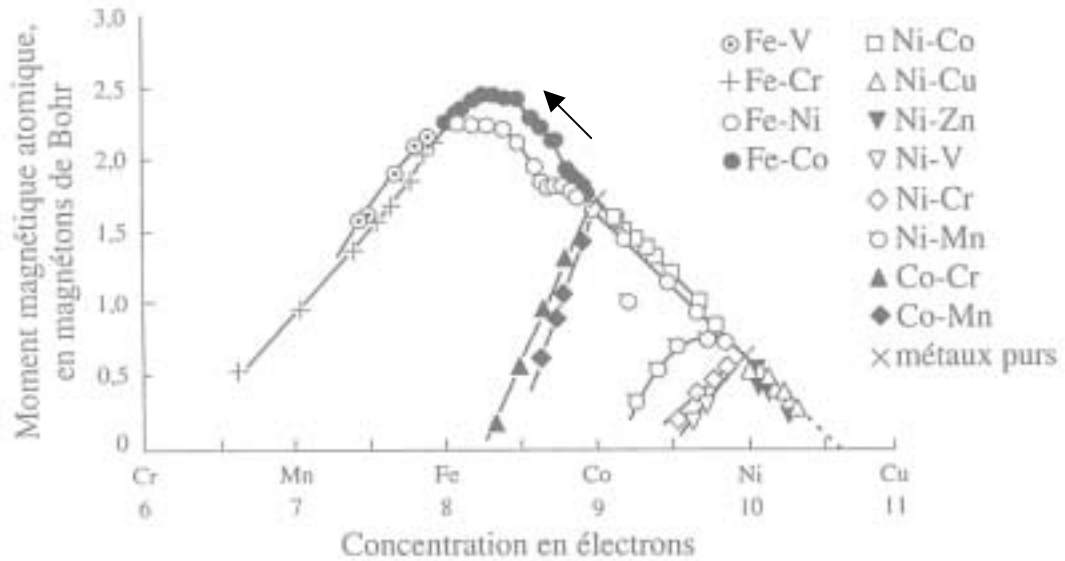


Figure 3.5. Courbe expérimentale de Slater-Pauling, représentant la variation du moment magnétique moyen $3d$ en fonction de la concentration en électrons de conduction pour les alliages des métaux de transition $3d$. Les ronds noirs pleins représentent le cas des alliages Fe-Co et la flèche indique la variation du moment magnétique $3d$ lors de la substitution du fer au cobalt dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$.

Dans notre cas, la substitution du fer au cobalt concerne des faibles teneurs en fer ($< 50\%$) donc, la région de la courbe concernée pour Fe-Co n'atteint pas le maximum observé pour des fortes teneurs en fer (figure 3.5). En conséquence, une augmentation du moment magnétique moyen $3d$ est attendue. Cela est en accord avec l'augmentation de M_S observée lors de la substitution du fer au cobalt dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$.

Une autre description consiste à utiliser la courbe généralisée de Slater-Pauling et la notion de valence magnétique proposée par Williams *et. al.* [WIL83]. Cette description, elle aussi prévoit l'augmentation du moment magnétique moyen $3d$, en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons représenté, dans la figure 3.6, l'évolution de l'aimantation à saturation à 4 K des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ en fonction de la teneur en fer.

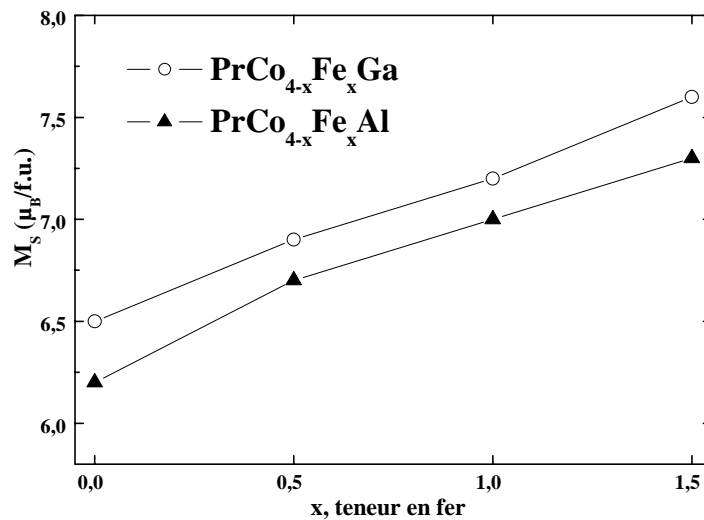


Figure 3.6. Evolution de l'aimantation à saturation à 4 K des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ en fonction de teneur en fer.

Donc, le renforcement de l'aimantation à saturation observé dans nos composés lors de l'augmentation de la concentration en fer est très bien expliquée dans le modèle de bande rigide à l'aide de la courbe expérimentale de Slater-Pauling.

3.4.2 Température de Curie

Généralement, les différentes interactions d'échange dans les intermétalliques à base de terre rare et métal de transition $3d$ n'ont pas la même importance dans la détermination de la température d'ordre. Les interactions d'échange $3d-3d$ prédominent dans la détermination de T_C .

La figure 3.7 schématise l'évolution de T_C des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ en fonction de teneur en fer. Nous constatons une croissance continue de la température de Curie en fonction de la teneur en fer. Cette augmentation est similaire à celle de l'aimantation à saturation lors de la substitution. L'augmentation de la T_C , dans nos composés, est importante et ne peut provenir d'un renforcement des interactions d'échange de type $4f-3d$ qui sont d'un ordre de grandeur inférieur à celle $3d-3d$, tandis que les $4f-4f$ sont souvent négligeables. Elle résulte, en majeure partie, d'un renforcement de l'interaction d'échange $3d-3d$. L'augmentation du moment magnétique moyen $3d$ lors de la substitution du fer au cobalt, analysée auparavant, joue en faveur d'un renforcement de l'interaction d'échange $3d-3d$.

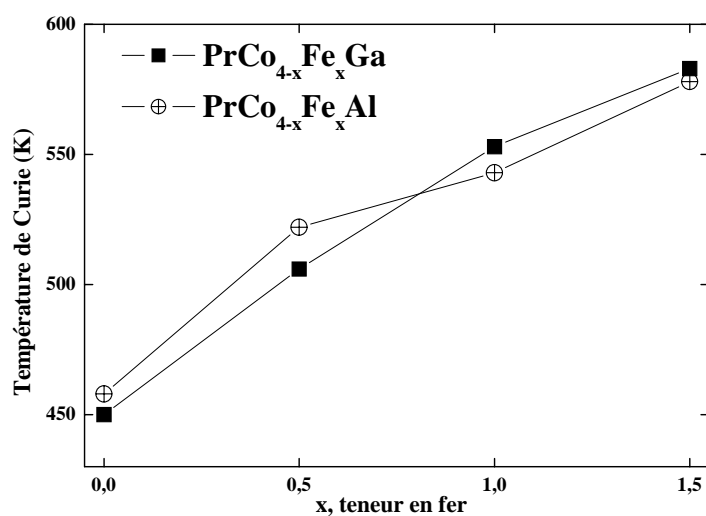


Figure 3.7. Evolution de la température de Curie des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ en fonction de la teneur en fer.

La croissance du moment magnétique moyen $3d$ lors de la substitution du fer au cobalt provoque les augmentations observées de l'aimantation à saturation et de la température de Curie. Comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant, nos analyses de Rietveld des diffractogrammes neutroniques confirment l'augmentation de l'aimantation à saturation.

3.4.3 Diffraction des neutrons

Afin de déterminer les structures magnétiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x = 0,5 ; 1 ; 1,5$) à 2 et 300 K, nous avons réalisé des expériences de diffraction des neutrons sur poudre à l'aide des instruments D1A et D1B.

Les résultats des analyses de Rietveld menées pour les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ ($M = \text{Al}$ et Ga et $x = 0,5 ; 1 ; 1,5$) sont regroupés dans le tableau 3.4. Il est notable que lors des affinements, nous avons contraint les valeurs des moments magnétiques de cobalt égales aux amplitudes déterminées dans les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga (paragraphe 2.7). Seul le moment magnétique du fer a été affiné.

| | $PrCo_{4-x}Fe_xM; M = Ga$ | | | $PrCo_{4-x}Fe_xM; M = Al$ | | |
|---|---------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| x | 0,5 | 1 | 1,5 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| T = 300 K | | | | | | |
| λ (Å) | 1,287 _(D1B) | 1,911 _(D1A) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) | 1,287 _(D1B) |
| μ_{Pr-1a} (μ_B) | 0,7(1) | 1,0(1) | 1,0(1) | 0,7(1) | 0,8(1) | 0,8(1) |
| μ_{Co-2c} (μ_B)* | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| μ_{Co-3g} (μ_B)* | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| μ_{Fe-2c} (μ_B) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) |
| μ_{Fe-3g} (μ_B) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,7(1) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) |
| D. F. A. | axe c | axe c | plan (a,b) | axe c | plan (a,b) | plan (a,b) |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 17,8; 8,5 10,5; 10,5 | 3,0; 7,7 9,5; 13,8 | 41,0; 13,5 14,4; 14,3 | 16,3; 12,0 10,4; 13,4 | 50,2; 11,4 10,8; 13,9 | 18,5; 10,3 10,4; 12,0 |
| T = 2 K | | | | | | |
| λ (Å) | 2,52 _(D1B) | 2,52 _(D1B) | 2,52 _(D1B) | 2,52 _(D1B) | 2,52 _(D1B) | 2,52 _(D1B) |
| μ_{Pr-1a} (μ_B) | 2,2(1) | 2,1(1) | 2,0(1) | 1,9(1) | 2,2(1) | 2,0(1) |
| μ_{Co-2c} (μ_B)* | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| μ_{Co-3g} (μ_B)* | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| μ_{Fe-2c} (μ_B) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) |
| μ_{Fe-3g} (μ_B) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,7(1) | 1,5(1) | 1,5(1) | 1,6(1) |
| D. F. A. | plan (a,b) | plan (a,b) | plan (a,b) | plan (a,b) | plan (a,b) | plan (a,b) |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 67,6; 7,1 7,5; 8,4 | 2,1; 2,0 2,3; 8,4 | 28,5; 4,7 4,7; 9,4 | 31,3; 5,0 6,3; 7,7 | 5,6; 3,5 4,2; 7,1 | 12,1; 6,0 3,8; 9,5 |

Tableau 3.4. Résultats des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques mesurés à 300 et 2 K. D.F.A. représente la direction de facile aimantation. *Pendant les affinements les valeurs des moments magnétiques de cobalt ont été contraintes aux amplitudes calculées dans les composés $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$ (paragraphe 2.7).

Les mesures de diffraction neutronique permettent d'accéder aux amplitudes et directions des moments magnétiques de Co, Fe et Pr à différentes températures. Un couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques est confirmé lors des analyses de Rietveld.

Quelques exemples de diagramme de diffraction des neutrons des composés $PrCo_{3,5}Fe_{0,5}Ga$, $PrCo_3FeGa$ et $PrCo_{2,5}Fe_{1,5}Al$ ($T = 300$ K) sont présentés dans les figures 3.8, 3.9 et 3.10, respectivement.

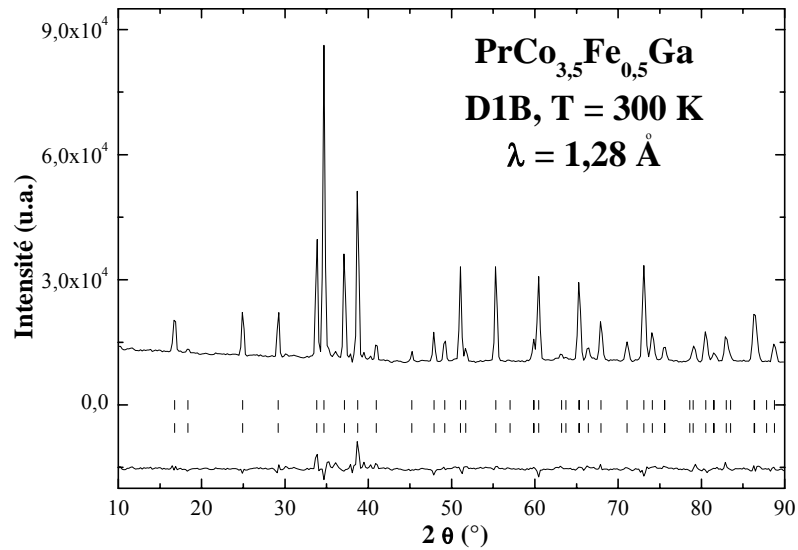


Figure 3.8. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 300 K pour le composé $\text{PrCo}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}$ ($x = 0,5$). Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

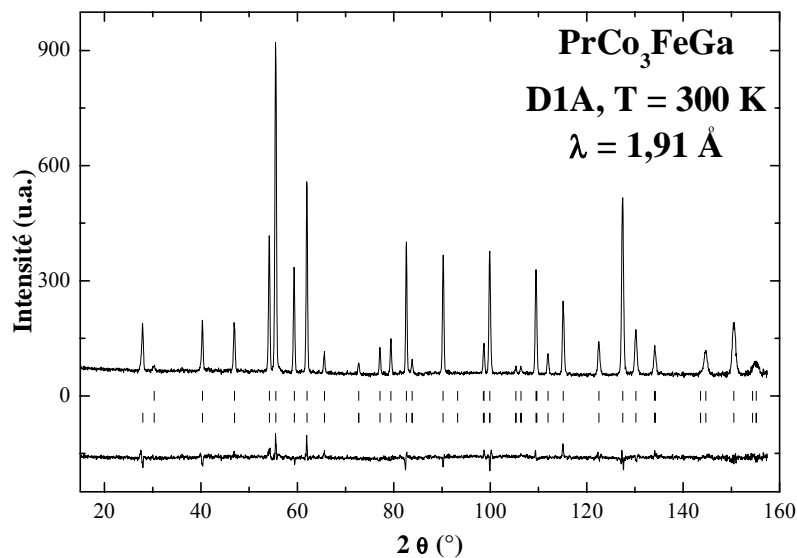


Figure 3.9. Diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3FeGa ($x = 1$) mesuré à 300 K. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

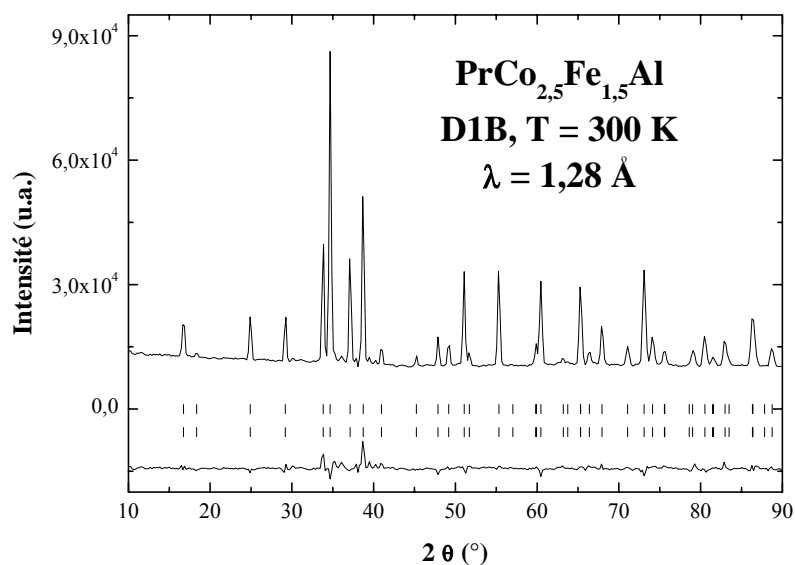


Figure 3.10. Diagramme de diffraction des neutrons du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}$ ($x = 1,5$) mesuré à 300 K. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

3.4.3.1 Comparaison entre diffraction neutronique et mesures magnétiques

La substitution du fer au cobalt dans $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ induit une augmentation du moment magnétique moyen $3d$ car les amplitudes des moments magnétiques du fer sont toujours supérieures à celles du cobalt. Les moments magnétiques du fer et du cobalt sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K. Par contre, l'évolution thermique du moment magnétique de Pr présente une forte diminution lorsque la température augmente (tableau 3.4). Il apparaît que le moment magnétique de Pr n'est pas influencé par la présence du fer et présente des amplitudes comparables dans tous les composés étudiés. Le moment magnétique de Pr d'environ $2,0 \mu_B$ à 2 K montre une valeur réduite par rapport à $3,58 \mu_B$ dans l'ion libre Pr^{3+} . Les valeurs de l'aimantation totale calculées par diffraction des neutrons sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par les mesures magnétiques macroscopiques (tableau 3.3). La chute de l'aimantation en fonction de la température s'explique essentiellement par une forte diminution du moment magnétique du praséodyme entre 2 et 300 K.

3.4.3.2 Direction de facile aimantation

Les expériences de diffraction neutronique montrent un alignement des moments magnétiques dans le plan de base à basse température pour tous les composés étudiés. Rappelons que les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga présentent la même direction de facile aimantation à 2 K (paragraphe 2.7). A température ambiante, les composés $\text{PrCo}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}$ ($x = 0,5$), $\text{PrCo}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}$ ($x = 0,5$) et PrCo_3FeGa ont une direction de facile aimantation selon l'axe c. En revanche, les autres phases présentent une orientation des moments magnétiques dans le plan de base (a,b). Les expériences de diffraction des rayons X réalisées à 300 K sur des échantillons orientés nous permettent indépendamment d'accéder à la direction de facile aimantation. Ces mesures confirment les résultats de diffraction neutronique. Les analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique suggèrent l'existence d'une transition de réorientation de spin en dessous de 300 K dans les composés $\text{PrCo}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}$ ($x = 0,5$), $\text{PrCo}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}$ ($x = 0,5$) et PrCo_3FeGa . Rappelons que des transitions de réorientation de spin ont aussi été observées dans les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga (paragraphe 2.7.2).

3.4.4 Transition de réorientation de spin dans $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$

Nous avons discuté des effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés magnétiques macroscopiques telles que l'aimantation à saturation et la température de Curie. Essayons maintenant de déterminer les conséquences de la substitution sur l'anisotropie magnétocristalline des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$. Les analyses neutroniques ont suggéré l'existence d'une transition de réorientation de spin en dessous de 300 K dans trois de nos composés. Afin de mettre en évidence ces transitions magnétiques, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité en courant continu pour tous les composés étudiés. Les variations thermiques des courbes de susceptibilité en courant continu sont représentées dans la figure 3.11.

Les discontinuités observées dans les courbes de susceptibilité montrent clairement la présence de transitions de réorientation de spin dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$. La même transition magnétique est observée dans les phases $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$.

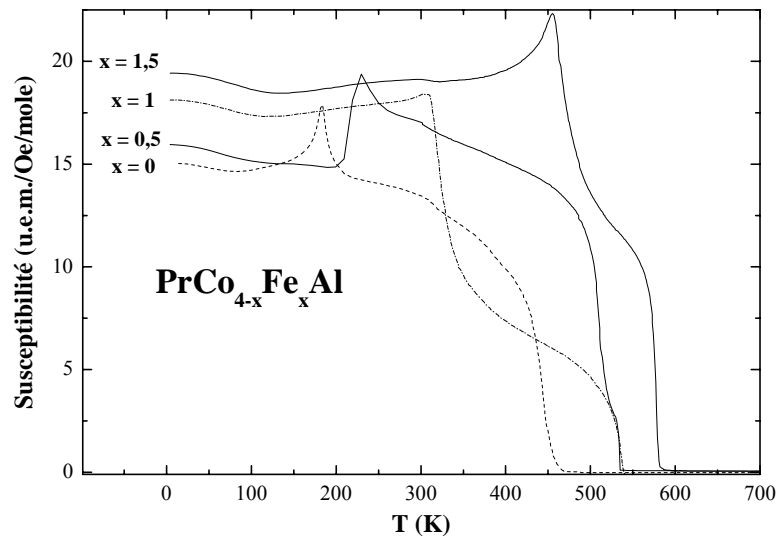


Figure 3.11. Variations thermiques des courbes de susceptibilité mesurées pour les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$.

Afin de déterminer l'origine de ces transitions de réorientation de spin, **le modèle à deux sous-réseaux magnétiques** participant à l'anisotropie magnétocristalline est souvent utilisé. Les deux sous-réseaux magnétiques sont ceux de l'élément de terre rare et du métal $3d$. Nous avons déjà analysé les transitions de réorientation de spin du plan de base (a,b) à basse température à l'axe c vers 180 et 170 K dans les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga (paragraphe 2.7.2). Rappelons que l'origine des réorientations de spin est la compétition entre la contribution axiale à l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de cobalt et celle planaire du sous-réseau de terre rare. Nous supposons maintenant que le coefficient de champ cristallin A_2^0 , perçu par les atomes de terre rare, montre une valeur négative et quasi-constante dans les deux séries de composés étudiés. L'élément Pr favorise ainsi un alignement des moments magnétiques dans le plan de base (a,b), mais sa contribution diminue rapidement avec la température. Le sous-réseau de cobalt impose une orientation axiale des moments magnétiques et sa contribution est peu sensible à l'évolution thermique jusqu'à 300 K.

Les valeurs des températures de réorientation de spin (T_{RS}) des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ déterminées par des mesures magnétiques sont groupées dans le tableau 3.5.

| T_{RS} (K) des composés $PrCo_{4-x}Fe_xM$ | | | | |
|---|----------|------------|----------|------------|
| x | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| M = Ga | 170(5) | 212(5) | 275(5) | 368(5) |
| M = Al | 180(5) | 230(5) | 305(5) | 456(5) |

Tableau 3.5. Températures de réorientation de spin des composés $PrCo_{4-x}Fe_xAl$ et $PrCo_{4-x}Fe_xGa$ pour $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$.

Une augmentation importante de la température de réorientation de spin est mise en évidence lors de la substitution du fer au cobalt dans nos composés. Cela provient probablement d'un affaiblissement de la contribution axiale du sous-réseau 3d lors de la substitution du fer au cobalt et/ou d'un renforcement de la contribution planaire du sous-réseau de praséodyme.

Auparavant, des études détaillées de l'anisotropie magnétocristalline 3d des phases Y-Co [PAR92], $YCo_{5-x}Fe_x$ [FRA88, THU88, PAO94], $YCo_{4-x}Fe_xB$ et $YCo_{4-x}Fe_xM$ [THA96, THA94] ont été rapportées. Les effets de la substitution du fer au cobalt sur l'anisotropie axiale sont spectaculaires. Par exemple, dans la série $YCo_{4-x}Fe_xB$, la présence du fer conduit à une direction de facile aimantation dans le plan de base (a,b), alors que dans YCo_4B elle est selon l'axe c [CHA01, CHA00]. Toutes ces études ont démontré une diminution progressive de l'anisotropie axiale 3d lors de la substitution du fer au cobalt dans ces phases. En supposant la même réduction de la contribution axiale du sous-réseau 3d dans nos composés, l'augmentation de la température de réorientation de spin est attendue. Néanmoins, un changement de la contribution planaire du sous-réseau de terre rare à l'anisotropie n'est pas exclue lors de la substitution du fer au cobalt via une modification de l'environnement atomique du praséodyme. En effet, les paramètres du champ cristallin agissant sur les ions de Pr^{3+} peuvent changer lors de la substitution.

Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Thang pour la même série de composés $PrCo_{4-x}Fe_xM$ [THA96, THA95]. Cet auteur a étudié également la série analogue à base d'yttrium $YCo_{4-x}Fe_xM$. En comparant les variations de l'énergie d'anisotropie calculée dans $YCo_{4-x}Fe_xM$ et $PrCo_{4-x}Fe_xM$ en fonction de la teneur en fer, Thang a déduit que le changement de l'anisotropie du sous-réseau 3d ne peut pas expliquer à lui seul les modifications globales de l'anisotropie des composés $PrCo_{4-x}Fe_xM$. La différence entre les énergies d'anisotropie des composés à base de praséodyme et d'yttrium est importante et augmente avec la concentration en fer. Ce résultat suggère un renforcement de la contribution

planaire à l'anisotropie du sous-réseau de praséodyme lors de la substitution du fer au cobalt, ce qui est conforme à notre interprétation présentée plus haut.

En conclusion, la réduction de la contribution axiale du sous-réseau 3d, d'une part, et le renforcement de la contribution planaire du sous-réseau de praséodyme, d'autre part, sont responsables de l'augmentation de la température de réorientation de spin observée dans les composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ lors de la substitution du fer au cobalt.

La transition de réorientation de spin dans le composé PrCo_3FeGa a lieu à 275 K, juste au dessous de la température ambiante. Afin d'analyser cette transition magnétique, nous avons choisi d'effectuer des expériences de **thermodiffraction neutronique** dans l'intervalle de température 2-300 K. L'évolution thermique des paramètres de maille calculés lors des analyses par diffraction des neutrons est présentée dans la figure 3.12.

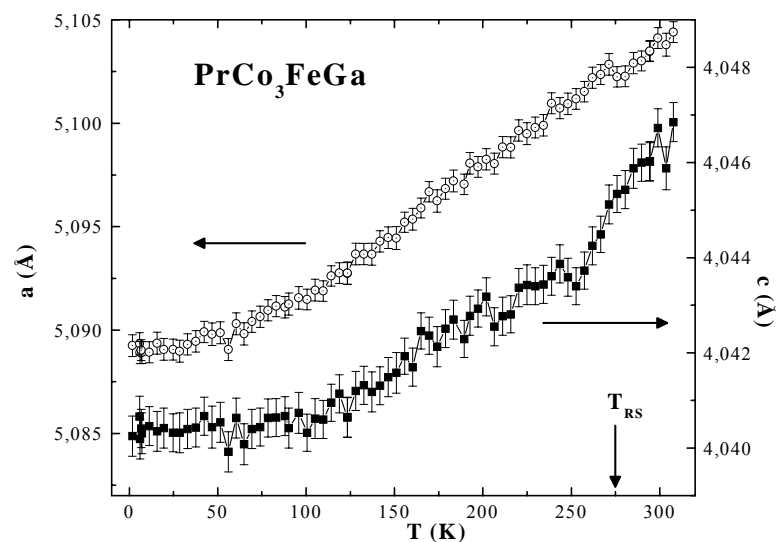


Figure 3.12. Evolution thermique, en dessous de 300 K, des paramètres de maille du composé PrCo_3FeGa déterminés lors des analyses de Rietveld des thermodiffractogrammes des neutrons réalisé sur D1B.

Les paramètres a et c augmentent constamment avec la température. Aucun effet magnétoélastique important n'est mis en évidence autour de la réorientation de spin, contrairement à ce qui a été observé dans les phases PrCo_4Al et PrCo_4Ga . La transition de réorientation de spin a lieu sur un intervalle de température assez large autour de la température ambiante. Il n'est donc pas évident qu'un effet magnétovolumique, s'étendant sur

un large domaine de température ($> 300 \text{ K}$), ait pu être détecté par nos mesures limités ici à $T \leq 300 \text{ K}$.

Nous présentons dans la figure 3.13 la variation thermique de l'amplitude du moment magnétique de Pr calculée lors des affinements des diagrammes de diffraction neutronique. Une diminution rapide du moment magnétique de praséodyme en fonction de la température est observée lors de nos analyses de Rietveld. L'intervalle thermique représenté ici est 2-250 K, même si nos mesures ont été effectuées jusqu'à 300 K. Ce choix a été déterminé par l'existence de la réorientation de spin qui débute vers 250 K. Cette transition induit des erreurs dans le calcul de l'amplitude et de la direction du moment magnétique du praséodyme. La réduction du moment magnétique du praséodyme est significative puisqu'il passe de $2,2 \mu_{\text{B}}$ à 2 K à $0,5 \mu_{\text{B}}$ à 250 K.

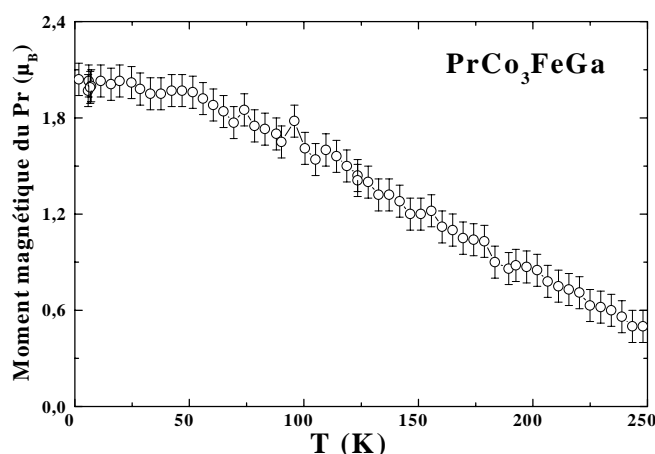


Figure 3.13. Evolution thermique du moment magnétique de Pr dans le composé PrCo_3FeGa (2-250 K).

En conclusion, nous avons analysé les effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés magnétiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$. Un renforcement de leurs caractéristiques magnétiques (T_{C} et M_{S}) a été observé lors de la substitution. Les températures de réorientation de spin (T_{RS}) augmentent avec la concentration en fer.

3.4.5 Diagrammes de phases magnétiques

La combinaison de toutes les mesures magnétiques effectuées nous permet de déterminer les diagrammes de phases magnétiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$ ($x = 0 ; 0,5 ;$

1 ; 1,5). La figure 3.14 résume donc les propriétés magnétiques majeures de ces composés en schématisant leurs diagrammes de phases magnétiques. Pour les deux séries des composés étudiées, l'aimantation est orientée dans le plan de base (a,b) à basse température puis pivote à T_{RS} vers l'axe c de la structure hexagonale CaCu_5 . L'alignement uniaxial des moments magnétiques disparaît à la température de Curie, en même temps que l'ordre ferromagnétique. La série à base de gallium est caractérisée par une température de réorientation de spin inférieure à celle de la série à base d'aluminium. Les températures de Curie des deux séries de composés sont cependant très proches.

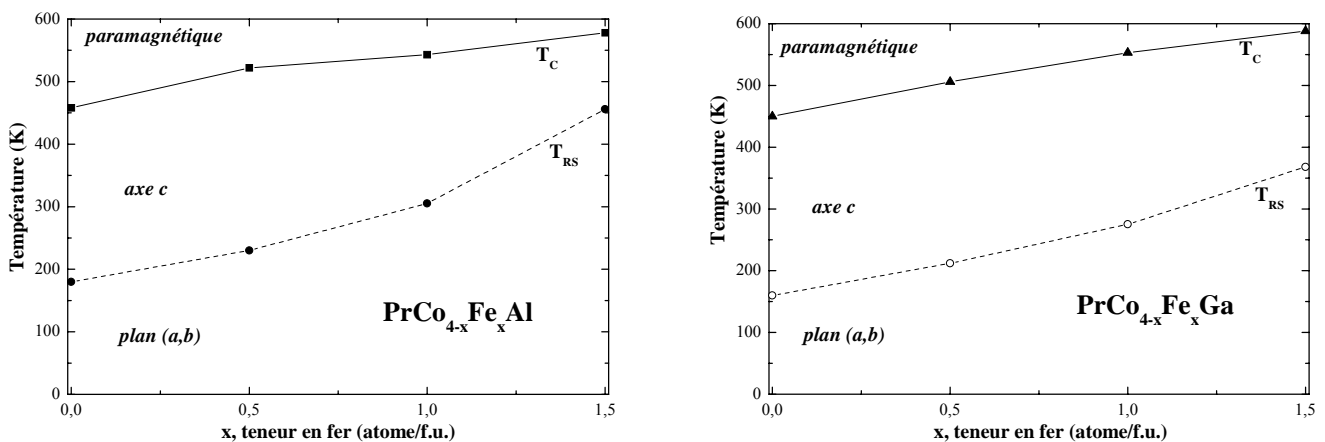


Figure 3.14. Diagrammes de phases magnétiques des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$.

En conclusion, les effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés magnétiques sont comparables pour les deux séries de composés étudiées. Les différences reliées à la nature de l'élément p sont faibles.

3.5 Conclusions

Cette étude a permis d'établir le domaine de stabilité des composés $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$, ainsi que le schéma de substitution du fer et les diagrammes de phases magnétiques de ces composés. Quelques rappels préliminaires ont fixé le contexte de notre étude, abordant la substitution du fer au cobalt dans les composés $\text{R}(\text{Co},\text{Fe})_5$. Il est possible de substituer du fer au cobalt dans les composés RCO_5 , mais la quantité maximale du fer est très faible ($x \leq 1$) et dépend de la nature de l'élément R. Afin d'interpréter cela, nous avons invoqué des considérations énergétiques et structurales.

- Pour mener à bien notre étude concernant **le domaine de stabilité** des phases $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{M}$, nous avons utilisé les techniques de diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage. Nos résultats indiquent que la limite de solubilité du fer dans $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ est de $x < 2$ dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique. La limite de solubilité du fer dans les phases pseudo-binaire RCo_4B et RCo_4M est toujours supérieure à celle observée dans les composés RCO_5 . En conclusion, la présence des éléments p , tels que le bore, l'aluminium et le gallium, augmente le domaine de stabilité des phases pseudo-binaires RCo_4M par rapport à celui des composés binaires RCO_5 . Signalons que le bore favorise un plus large domaine de stabilité que l'aluminium ou le gallium. Après la détermination de la limite de solubilité du fer, notre étude s'est focalisée sur les composés monophasés avec $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$.

- Les paramètres structuraux (a et c) de ces composés augmentent lors de la substitution du fer au cobalt, bien que le rapport c/a diminue indiquant une expansion du volume de la maille dans le plan de base (a,b).

- Grâce aux expériences de diffraction des neutrons, nous avons pu déterminer **le schéma de substitution** du fer dans la structure RCO_5 . Les atomes d'aluminium et de gallium occupent le site 3g, comme le démontrent nos mesures de diffraction des neutrons antérieures concernant les phases RCo_4M (chapitre 2). Les atomes de fer ont été localisés dans les deux sites de cobalt disponibles, 2c et 3g. L'occupation du site 3g par les atomes de fer semble être favorisée. Cette préférence a été expliquée par des considérations stériques : les atomes de fer, ayant un rayon métallique supérieur à celui du cobalt, occupent préférentiellement le site cristallographique disposant du plus grand volume.

- La substitution du fer au cobalt a des effets significatifs sur les **propriétés magnétiques** de ces composés ferromagnétiques. La présence du fer induit un renforcement des caractéristiques magnétiques macroscopiques. La température de Curie et l'aimantation à saturation subissent une augmentation spectaculaire lors de la substitution du fer au cobalt. Afin d'expliquer cela, le modèle de bande rigide a été invoqué. Ainsi, nous avons eu recours à la courbe expérimentale de Slater-Pauling.

Les expériences de diffraction des neutrons ont permis la détermination des amplitudes et des directions des moments magnétiques de Co et de Pr à différentes températures. Il apparaît que le moment magnétique de Pr n'est pas influencé par la présence du fer et

présente des amplitudes comparables dans tous les composés. De plus, il diminue rapidement en fonction de la température, contrairement aux moments magnétiques de Co et de Fe qui restent quasi-constants jusqu'à 300 K. L'amplitude du moment magnétique atomique de Fe est toujours supérieure à celle de Co, confirmant ainsi, au niveau microscopique, l'augmentation de l'aimantation observée au niveau macroscopique. Ces mesures suggèrent l'existence de transitions de réorientation de spin dans tous les composés étudiés.

- La substitution du fer au cobalt induit aussi des effets remarquables sur l'anisotropie magnétocristalline. Des **transitions de réorientation de spin** ont été observées grâce aux mesures thermomagnétiques et de susceptibilité en courant continu, quelle que soit la teneur en fer ($x < 2$). L'origine de ces transitions magnétiques est la compétition entre la contribution axiale à l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de cobalt et celle planaire du sous-réseau de praséodyme. Une augmentation de la température de réorientation de spin est mise en évidence lors de la substitution du fer au cobalt. D'une part, la contribution axiale à l'anisotropie due au sous-réseau $3d$ diminue lors de la substitution. D'autre part, conformément aux conclusions obtenues par Thang [THA96], la contribution planaire du sous-réseau de praséodyme augmente lors de la substitution. Ces deux effets conjugués conduisent à l'augmentation de la température de réorientation de spin avec la concentration du fer.

- Le composé PrCo_3FeGa a fait l'objet d'une étude par **thermodiffraction des neutrons**, dans l'intervalle de 2-300 K, puisqu'il présente une réorientation de spin juste en dessous de la température ambiante. Lors de nos affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique, aucun effet magnétoélastique du premier ordre n'accompagne la réorientation de spin, contrairement à ce que nous avons observé dans les phases PrCo_4M (chapitre 2).

- Afin de résumer les propriétés magnétiques étudiées lors de ce chapitre, nous avons proposé les **diagrammes de phases magnétiques** de $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ et $\text{PrCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ ($x < 2$). Toutes ces phases présentent une orientation de l'aimantation dans le plan de base à basse température et une réorientation de la direction de facile aimantation autour de la T_{RS} . En dessus de cette température, l'aimantation est alignée selon l'axe c de la structure CaCu_5 jusqu'à la température de Curie, lorsque l'ordre ferromagnétique disparaît.

Bibliographie

- [ALA85] J.M. Alameda, D. Givord, C. Jeandey, H.S. Li, Q. Lu et J.L. Oddou, *J. Physique*, 46 (1985) 1581.
- [BUS77] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, 40 (1977) 1179.
- [CHA00] C. Chacon, Thèse, Université de Grenoble, 2000.
- [CHA01] C. Chacon et O. Isnard, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 71.
- [CHE83] G.V. Chernyak, *Inorg. Mater.*, 19 (1983) 436.
- [ELE74] J.B.A.A. Elemans et K.H.J. Buschow, *Phys. Stat. Sol (a)*, 24 (1974) 393.
- [ELE75] J.B.A.A. Elemans, K.H.J. Buschow, H.W. Zandbergen et J.P. de Jong, *Phys. Stat. Sol (a)*, 29 (1975) 595.
- [FRA88] J.J.M. Franse, N.P. Thuy et N.M. Hong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 72 (1988) 361.
- [FRI69] J. Fiedel, « *The Physics of Metals* », Cambridge University Press, Cambridge, 1969.
- [JIA86] S.Y. Jiang, W.E. Wallace et E. Burzo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 61 (1986) 257.
- [KON92] K. Konno, H. Ido and K. Maki, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 (1992) 1369.
- [KUZ74] Y. B. Kuz'ma et N.S. Bilonizhko, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 18 (1974) 447.
- [MIE75] A.R. Miedema, R. Boom et F.R. de Boer, *J. Less Comm. Met.*, 41 (1975) 283.
- [NOO85] H.M. Noort, D.B. De Mooij et K.H.J. Buschow, *J. Less Comm. Met.*, 111 (1985) 87.
- [PAO94] A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi et F. Albertini, *J. Magn. Magn. Mater.*, 132 (1994) 185.
- [PAR92] L. Pareti, M. Solzi et G. Marusi, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 3009.
- [ROT73] F. Rothwarf, H.A. Leupold, J. Greedan, W.E. Wallace et Dilip K. Das, *Int. J. Magn.*, 4 (1973) 267.
- [SEA92] V.F. Sears, *Neutron news*, 3 (1992) 26.
- [STA86] H.H. Stadelmaier, G. Schneider et M. Ellner, *J. Less Comm. Met.*, 155 (1986) L11.
- [TAY75] K.N.R. Taylor et C.A. Poldy, *J. Phys F: Metal Phys.*, 5 (1975) 1593.
- [TEA68] E.T. Teatum, K.A. Gschneidner et J.T. Waber, Los Alamos Report, LA-4003, University of California (1968).
- [THA94] C.V. Thang, L.T. Tai, L.D. Tung, N.P. Thuy et T.D. Hien, « *8th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys* », ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams et I.R. Harris, 1994.
- [THA95] C.V. Thang, L.T. Tai, J.P. Liu, N.P. Thuy, T.D. Hien et J.J.M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144 (1995) 935.
- [THA96] C.V. Thang, Thèse, Université d'Amsterdam, 1996.
- [THU88] N.P. Thuy, J.J.M. Franse, N.M. Hong and T.D. Hein, *J. de Physique*, C8, 49 (1988) 499.
- [UEB02] K. Uebayashi, K. Terao et H. Yamada, *J. Alloys and Comps.*, sous presses, 2002.

[WIL83] A.R. Williams, V.L. Moruzzi, A.P. Malozemoff et K. Terakura, IEEE Trans. Mag. MAG-19, 5 (1983) 1983.

[ZLO02] C. Zlotea et O. Isnard, J. Alloys and Comps 348 (2002) 43.

CHAPITRE 4

Etude structurale et magnétique des composés



Jusqu'à présent nous avons abordé l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés RCo_4Al et RCo_4Ga , pour différents éléments $R =$ terre rare ou yttrium, ainsi que les effets de la substitution du fer au cobalt dans les phases $PrCo_{4-x}Fe_xAl$ et $PrCo_{4-x}Fe_xGa$. La présence de l'aluminium ou du gallium dans les phases RCo_5 provoque des effets spectaculaires sur les caractéristiques magnétiques de ces composés. L'aluminium et le gallium appartiennent au même groupe du tableau périodique (d'éléments p), il n'est donc pas surprenant de constater des effets similaires de ces éléments p sur les propriétés physiques des composés RCo_5 . Afin de vérifier si nous assistons à une tendance générale due à la présence d'éléments p , nous poursuivons notre étude avec une analyse des effets d'un autre élément p , le bore, sur les propriétés physiques des phases RCo_5 . Cette étude est particulièrement intéressante, car la substitution du bore au cobalt dans les phases RCo_5 donne, en plus, naissance à des surstructures cristallographiques nouvelles [KUZ74].

4.1 Introduction

Les diagrammes de phases ternaires R-T-B où $R =$ élément de terre rare et $T =$ métal de transition $3d$ ont fait l'objet d'études systématiques [KUZ74, ROG84]. De nombreux composés ternaires à base de bore ont été identifiés, mais pour certains leur structure cristalline reste encore inconnue.

La substitution du bore au cobalt dans les composés RCo_5 est possible et donne naissance, en fonction de la quantité de bore substitué, à toute une série de composés dont le nom générique est $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [KUZ74]. La substitution du bore au cobalt dans RCo_5 a pour effet de former des composés présentant tous des structures différentes de celle de RCo_5 . Les surstructures, ainsi obtenues, peuvent être considérées comme dérivant de $CaCu_5$ par une substitution ordonnée du bore au cobalt. Les phases obtenues cristallisent dans une structure hexagonale adoptant le groupe d'espace $P6/mmm$. La substitution du bore au cobalt s'effectue exclusivement dans les sites $2c$ de la structure RCo_5 . Les composés de la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ sont stables pour $n = 1$ (RCo_4B), $n = 2$ ($R_3Co_{11}B_4$), $n = 3$ ($R_2Co_7B_3$) et $n = \infty$ (RCo_3B_2).

La figure 4.1 présente une description schématique des différentes structures obtenues lors de la substitution du bore au cobalt dans RCo_5 . Les positions des différents plans atomiques sont indiquées par des flèches. Les différentes positions atomiques des atomes R , Co et B sont marquées en bas de la figure.

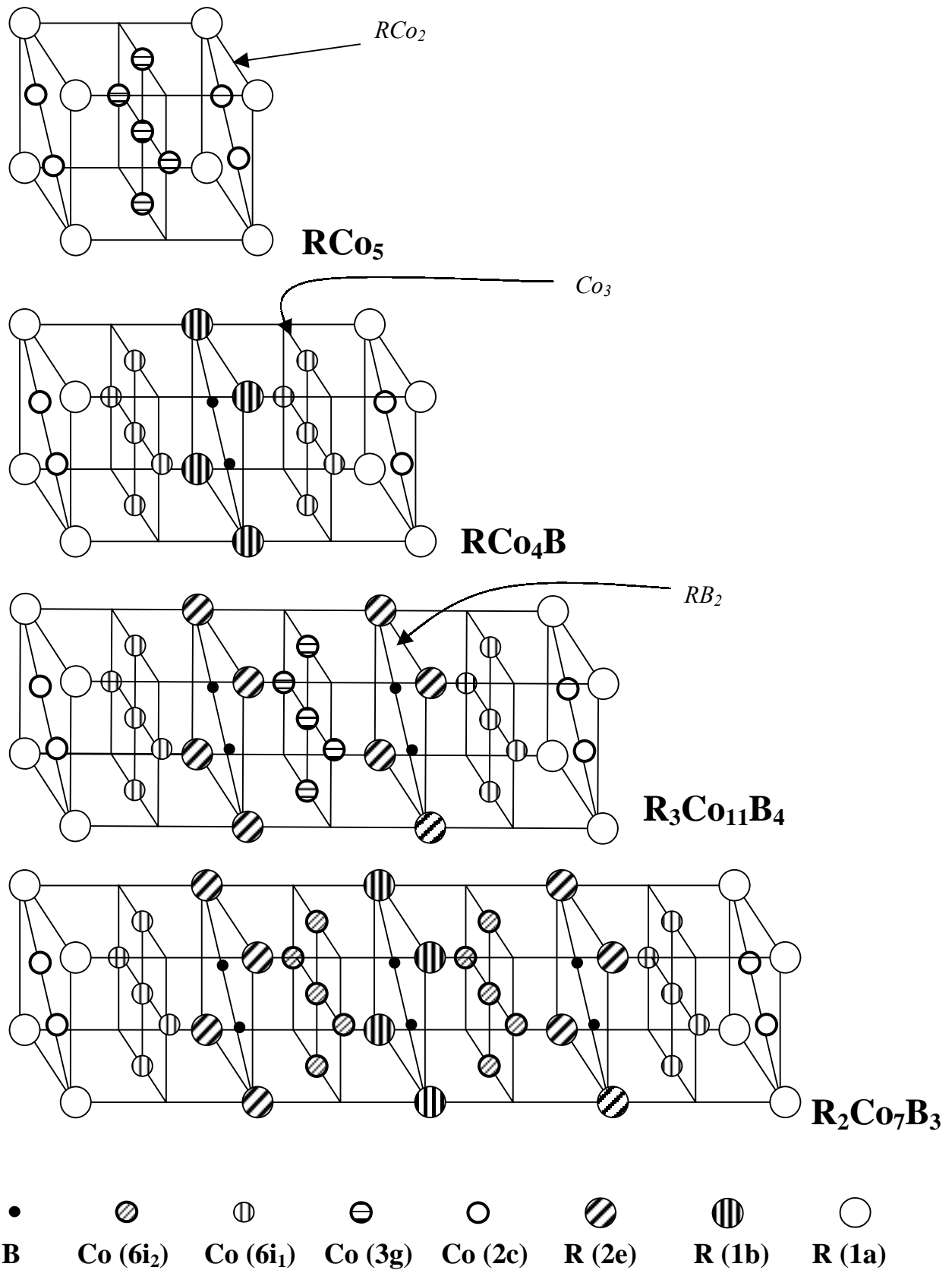


Figure 4.1. Représentation schématique des structures $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$. Les positions des plans de type RCo_2 , Co_3 et RB_2 sont indiquées par des flèches.

Le composé RCO_3B_2 ($n = \infty$) correspond à une substitution totale du bore au cobalt dans le site 2c. La quantité maximale de bore que l'on peut substituer au cobalt dans les phases RCO_5 est de 2 atomes par formule unitaire.

Les sites 3g des diverses structures restent entièrement occupés par du cobalt, quelle que soit la quantité de bore substitué. Dans cette série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, le cobalt et l'élément de terre rare occupent, selon la valeur de n , quatre ou trois sites cristallographiques, respectivement. Ces positions sont caractérisées par des symétries et environnements atomiques différents. Plus précisément, le nombre d'atomes de bore proches voisins est différent pour chaque site de cobalt ou de terre rare. La substitution du bore au cobalt revient à remplacer des plans contenant des atomes d'élément de terre rare et de cobalt, par des plans contenant des atomes d'élément de terre rare et de bore. Cette famille de structures cristallines peut se décrire comme un empilement alternatif selon l'axe c d'une couche RCO_5 et n couches RCO_3B_2 .

Une autre manière de comprendre les structures $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ est de définir les trois plans atomiques suivants :

- RCO_2 est un plan contenant un atome de terre rare en position 1a et deux atomes de cobalt situés en position 2c,
- Co_3 est un plan contenant exclusivement des atomes de cobalt qui occupent les positions 3g, 6i₁ et 6i₂.
- RB_2 est un plan contenant un atome de terre rare en position 1b ou 2e et deux atomes de bore.

Dans cette description les différentes structures $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ se conçoivent comme un empilement selon l'axe c d'un plan RCO_2 , $n+1$ plans Co_3 et n plans RB_2 (voir figure 4.1).

Une autre formulation de ces structures consiste à utiliser la proportion x d'atomes de bore substitués aux atomes de cobalt. La famille des composés est alors décrite par la formule $RCO_{5-x}B_x$ ou x varie entre 0 et 2. Ainsi, la correspondance entre les deux descriptions est proposée dans le tableau 4.1. La première description est la plus souvent rencontrée dans la littérature. C'est pourquoi nous l'adopterons dans la suite de ce chapitre.

Compte tenu de cette diversité structurale, la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ est une bonne candidate pour l'étude de l'influence du bore sur le magnétisme du cobalt ou de l'élément de terre rare.

| n | x | Nombres d'atomes de B substitués au Co | Composé |
|--|----------------------------------|---|-----------------------------------|
| $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ | $RCO_{5-x}B_x$ | | |
| 0 | 0 | 0 | RCO_5 |
| 1 | 1 | 1 sur 5 | RCO_4B |
| 2 | 4/3 | 4 sur 15 | $R_3CO_{11}B_4$ |
| 3 | 3/2 | 3 sur 10 | $R_2CO_7B_3$ |
| ∞ | 2 | 2 sur 5 | RCO_3B_2 |

Tableau 4.1. Correspondance entre les descriptions $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ et $RCO_{5-x}B_x$.

Il a déjà été démontré que les propriétés magnétiques des phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ dépendent fortement de la concentration en bore : par exemple, YCo_5 est un ferromagnétique ($T_C = 980$ K) contrairement à YCo_3B_2 qui est un paramagnétique au moins jusqu'à 2 K [IDO91, CHA01]. Une étude antérieure de diffraction des neutrons portant sur la série $Y_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ a démontré une importante modification des propriétés magnétiques du sous-réseau de cobalt avec la teneur en bore [CHA01]. De plus, les caractéristiques magnétiques macroscopiques sont fortement influencées par la nature de l'élément de terre rare allié [KOW97, SMI88, BUR94, SUZ97, CHA00b]. Cela a été confirmé au niveau microscopique lors des expériences de diffraction des neutrons sur les séries $Nd_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [CHA02], $Tb_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [CAS98, CAS00] et $Dy_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [CHA00a]. Pour la famille $Tb_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, une variation des caractéristiques magnétiques du sous-réseau de terbium en fonction de la teneur en cobalt a été proposée [CAS98, CAS00]. Lors de ces études, il est apparu que l'influence de l'élément de terre rare sur les propriétés magnétiques de $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ est différente de celle observée dans les phases RCO_5 [FRA93] ou d'autres composés intermétalliques à base de terre rare, de cobalt et de bore tels que $R_2Co_{14}B$ [BUR98].

Nous nous concentrons ici sur l'analyse des propriétés structurales et magnétiques de la série $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 1, 2$ et 3 à partir des mesures d'aimantation et de diffraction des rayons X et neutrons sur poudre effectuées à différentes températures [ZLO03].

4.2 Propriétés structurales

Nous avons préparé les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ pour différents teneurs en bore $n = 1, 2, 3$. La synthèse d'échantillons polycristallins monophasés s'avère très difficile pour les surstructures avec $n > 1$. L'obtention de composés monophasés avec $n > 1$ a nécessité, donc, l'optimisation des conditions de synthèse. Ainsi, la température de recuit a été fixée à 1000 °C et le temps de recuit a été de minimum trois mois.

Afin de déterminer les paramètres de maille et/ou détecter les éventuelles impuretés, nous avons eu recours aux mesures de diffraction des rayons X à température ambiante. Ces expériences montrent la formation d'échantillons monophasés pour les trois composés $PrCo_4B$, $Pr_3Co_{11}B_4$ et $Pr_2Co_7B_3$. Aucune phase parasite n'a été observée lors des analyses thermomagnétiques. Ces mesures constituent un moyen de détecter certaines impuretés, même en faible quantité, en particulier les phases $PrCo_5$ et $PrCo_4B$, car elles possèdent des températures de Curie plus élevées que celles des phases $Pr_3Co_{11}B_4$ ou $Pr_2Co_7B_3$. De plus, le caractère monophasé de ces composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 1, 2$ et 3) a été confirmé lors des expériences de diffraction des neutrons.

Lors de notre étude, l'obtention du composé monophasé $PrCo_3B_2$ ($n = \infty$) s'est avéré très difficile. Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur ce composé révèle la présence de l'impureté $PrCo_2B_2$. La limite de stabilité thermique de $PrCo_3B_2$ est relativement basse (environ 1050°C). Cependant, l'effet du recuit prolongé à 1000°C a conduit à la stabilisation de l'impureté au dépend de la phase souhaitée. La stabilisation du composé $PrCo_3B_2$ dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique s'est donc avéré impossible.

Les paramètres de maille obtenus à 300 K lors des expériences de diffraction des rayons X des phases $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ où $n = 1, 2, 3$ sont rassemblés dans le tableau 4.2 et comparés à ceux du composé $PrCo_5$ [BUR90]. Ce tableau comprend aussi les paramètres de maille du composé hypothétique $PrCo_3B_2$ ($n = \infty$). L'impossibilité de stabiliser la phase $PrCo_3B_2$ ne permet pas de déterminer les paramètres de maille expérimentalement. Cependant, compte tenu de la variation linéaire du rapport $c/(n+1)$ (voir figure 4.2), le paramètre de maille c de cette phase peut être estimé. Le paramètre a a été calculé par extrapolation linéaire de la valeur du paramètre a du composé YCo_3B_2 [CHA00a] en tenant compte de la contraction des lanthanides.

| | n | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|---|---|----------|-----------|---------------------|
| PrCo₅ | 0 | 5,024 | 3,988 | 87,2 |
| PrCo₄B | 1 | 5,118(1) | 6,888(1) | 156,3 |
| Pr₃Co₁₁B₄ | 2 | 5,151(1) | 9,810(1) | 225,4 |
| Pr₂Co₇B₃ | 3 | 5,156(1) | 12,765(1) | 293,9 |
| PrCo₃B₂* | ∞ | 5,135 | 2,916 | 66,5 |

Tableau 4.2. Caractéristiques structurales de la série $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ où $n = 0, 1, 2, 3$ et ∞ . *Les paramètres de maille du composé hypothétique $PrCo_3B_2$ ($n = \infty$) ont été déterminés par des extrapolations (voir détails dans le texte).

L'évolution de la structure cristalline lors de la substitution du bore au cobalt présente des similarités avec celle des autres séries $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [CHA01]. Le paramètre a augmente de $n = 1$ à $n = 2$ pour avoir une valeur quasi-constante de $n = 2$ à $n = 3$.

Afin d'étudier l'évolution du paramètre c , nous avons tracé la variation du paramètre $c/(n+1)$ en fonction de la teneur en bore, x dans $PrCo_{5-x}B_x$. Ce paramètre prend en compte le nombre de plan de bore inséré, n . L'évolution du paramètre $c/(n+1)$ en fonction de n indique l'espacement entre les différents plans atomiques selon la direction c . La figure 4.2 montre l'évolution du paramètre $c/(n+1)$ en fonction de la teneur en bore, x dans $PrCo_{5-x}B_x$.

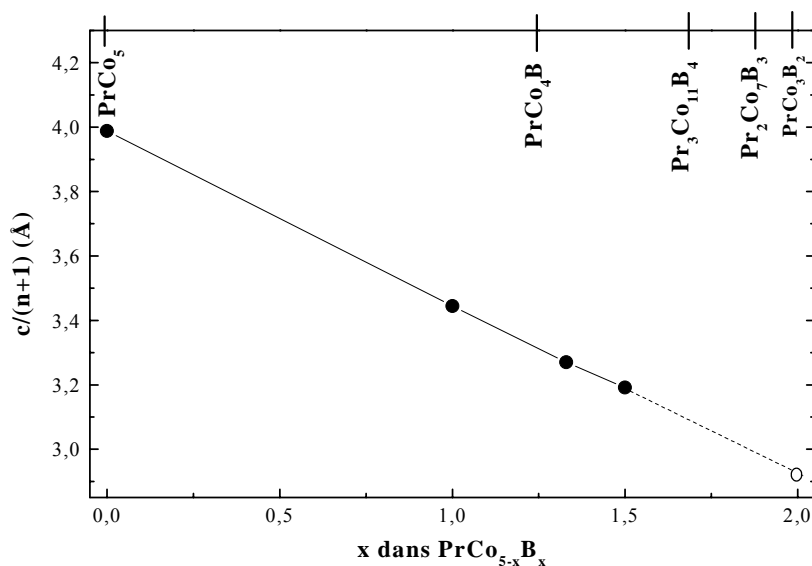


Figure 4.2. Evolution de $c/(n+1)$ dans les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$. La ligne pointillée représente l'extrapolation linéaire pour une valeur de $x = 2$ afin de déterminer le paramètre de maille c de la phase hypothétique $PrCo_3B_2$.

Une réduction linéaire avec le nombre de plans de bore de type RB_2 est observée. En conséquence, une contraction des distances selon l'axe c est mise en valeur lors de la substitution du bore au cobalt. Signalons que des évolutions identiques ont été observées pour les séries à base d'autre élément de terre rare tels que le néodyme [CHA02] ou le dysprosium [ZLO03]. Ce comportement semble indiquer un empilement régulier selon l'axe c des plans RCO_2 , CO_3 et RB_2 .

De plus, il a été suggéré que l'augmentation du paramètre c dans les séries $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ suit approximativement la relation [CHA00a]: $c(R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}) \approx c(RCo_5) + n c(RCo_3B_2)$. Cette relation est vérifiée pour la série $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$.

Pour confirmer l'empilement régulier selon l'axe c des plans RCO_2 , CO_3 et RB_2 suggéré par la variation linéaire du rapport $c/(n+1)$ dans la figure 4.2, une étude plus approfondie de l'évolution des distances inter-atomiques en fonction de la teneur en bore est nécessaire. Ces composés ont fait l'objet d'étude par diffraction neutronique dont le but est à la fois de déterminer les distances inter-atomiques et la structure magnétique mais aussi l'étude de l'influence du bore sur les moments magnétiques de cobalt.

Pour une étude structurale plus précise, des mesures de diffraction neutronique ont été effectuées pour les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ où $n = 2$ et 3 à des températures supérieures aux températures de Curie. Cela permet, lors des affinements de Rietveld, de s'affranchir de la contribution magnétique à la diffusion des neutrons. Tenant compte de la complexité des structures adoptées par ces composés, les expériences de diffraction des neutrons ont nécessité l'utilisation d'instruments de haute résolution tels que, D1A et D2B à l'ILL.

Le tableau 4.3 présente les résultats des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction sur poudre des neutrons effectués sur les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ où $n = 1, 2$ et 3 à différentes températures.

Rappelons que les composés étudiés ont été synthétisés à partir de l'isotope ^{11}B qui possède une section efficace d'absorption des neutrons bien inférieure à celle du bore naturel [SEA92]. Par ailleurs, le problème de l'absorption a été pris en compte conformément aux références [ROU70, HEW79]. Les facteurs de transmission A_{hkl} ont été calculés à partir de formule proposée par Hewat [HEW79] qui conduit à un ajustement des facteurs d'agitation thermique (facteurs Debye-Waller) à la fin de l'affinement.

| | $PrCo_4B$ | | $Pr_3Co_{11}B_4$ | | $Pr_2Co_7B_3$ | |
|-------------------------|-----------|----------|------------------|----------|---------------|-----------|
| T (K) | 2 | 300 | 2 | 400* | 2 | 350* |
| λ (Å) | 1,911 | 1,911 | 1,594 | 1,594 | 1,594 | 1,594 |
| a (Å) | 5,106(1) | 5,118(1) | 5,140(1) | 5,151(1) | 5,148(1) | 5,156(1) |
| c (Å) | 6,867(1) | 6,888(1) | 9,763(1) | 9,810(1) | 12,710(1) | 12,766(1) |
| z Co (3g) | -- | -- | 0,5 | 0,5 | -- | -- |
| z Co (6i ₁) | 0,285(2) | 0,286(3) | 0,203(2) | 0,203(3) | 0,153(4) | 0,154(4) |
| z Co (6i ₂) | -- | -- | -- | -- | 0,385(4) | 0,385(4) |
| z B (4h) | -- | -- | 0,353(2) | 0,353(3) | 0,272(2) | 0,272(2) |
| R _p (%) | 6,1 | 5,5 | 5,1 | 4,1 | 4,9 | 4,1 |
| R _{wp} (%) | 7,7 | 6,6 | 7,0 | 5,4 | 6,4 | 5,5 |
| R _{exp} (%) | 5,3 | 5,8 | 2,4 | 1,7 | 2,4 | 2,2 |
| R _{Bragg} (%) | 9,8 | 9,2 | 12,5 | 13,2 | 10,2 | 10,6 |
| R _{mag} (%) | 18,2 | 21,6 | 15,7 | -- | 15,1 | -- |
| χ^2 | 2,3 | 1,5 | 8,8 | 10,2 | 7,5 | 6,5 |

Tableau 4.3. Structures cristallographiques et facteurs de confiance obtenus lors des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction sur poudre des neutrons pour les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ où $n = 1, 2$ et 3 . * Ces températures se situent au-dessus de la température de Curie et seul les réflexions nucléaires ont été prises en compte.

La correction apportée aux facteurs Debye-Waller est égale à $\Delta B = 0,25 \text{ \AA}^2$ pour $PrCo_4B$ qui est le composé le plus absorbant et $\Delta B = 0,20 \text{ \AA}^2$ pour $Pr_3Co_{11}B_4$ et $Pr_2Co_7B_3$. A 2 K, les valeurs typiques des facteurs d'agitation thermique après correction d'absorption sont de 0,3, 0,45 et 0,8 \AA^2 pour Pr, Co et B. A haute température, ces facteurs deviennent 0,8, 1 et 1,6 \AA^2 pour Pr, Co et B, respectivement. Un exemple de diagramme de diffraction des neutrons mesuré à haute température (400 K) est proposé dans la figure 4.3 pour $Pr_3Co_{11}B_4$.

Les positions cristallographiques obtenues lors des affinements sont très proches de celles proposées pour les composés isotypes $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [KUZ74]. Par conséquent, les changements des distances inter-atomiques sont liés à la modification des paramètres de maille induite par le rayon atomique de l'élément de terre rare. Parmi toutes les distances inter-atomiques, un comportement singulier est observé pour les distances Co-B. Le tableau 4.4 propose l'ensemble des distances inter-atomiques entre atome de Co et de B dans les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ou $n = 1, 2$ et 3 . Dans le cas de $PrCo_4B$ et $Pr_3Co_{11}B_4$, ces distances sont toujours supérieures ou égales à 2,05 Å. La longueur de ces distances est comparable à celle mesurée dans d'autres composés binaires Co-B [MOF78] ou ternaires à base de Pr-Co-B [ROG84].

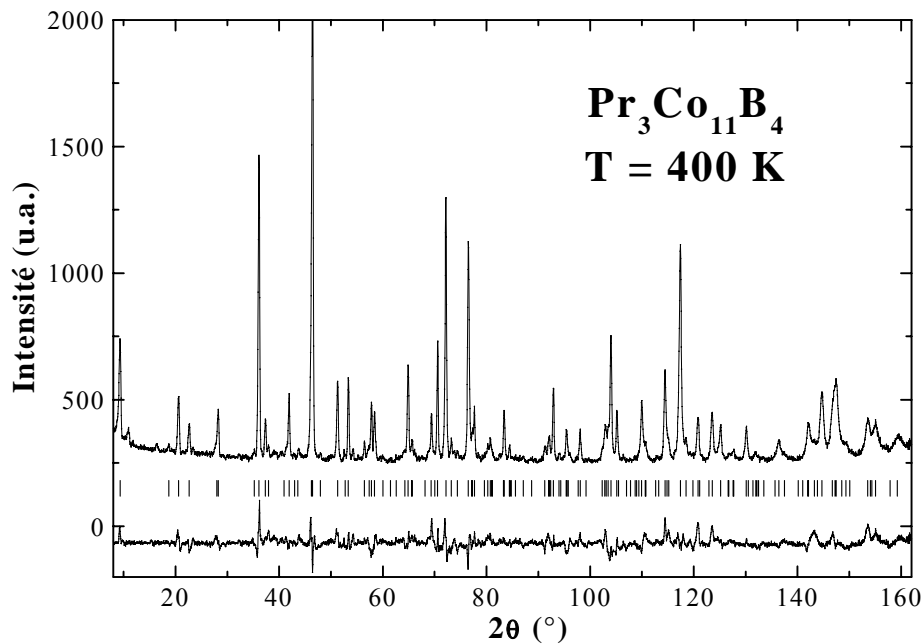


Figure 4.3. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 400 K pour le composé $Pr_3Co_{11}B_4$ ($n = 2$). La série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaire. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

Dans le cas de $Pr_2Co_7B_3$, la distance inter-atomique entre les atomes Co(6i₁)-B(2d) est plus petite (2,02 Å) que celles mesurées dans $PrCo_4B$ et $Pr_3Co_{11}B_4$, conduisant à des distances inter-atomiques trop courtes, au regard de la somme des rayons métalliques de Co et de B. Cela traduit une rupture dans la régularité de l'empilement des différents plans atomiques selon l'axe c. Une telle propriété peut expliquer l'absence de phases ayant une valeur de n comprise entre]3, ∞[.

| Composé | n | Co(6i ₁)-B(4h) | Co(3g)-B(4h) | Co(6i ₂)-B(2d) | Co(6i ₂)-B(4h) |
|--|---|----------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| <i>PrCo₄B</i> | 1 | 2,09 | -- | -- | -- |
| <i>Pr₃Co₁₁B₄</i> | 2 | 2,08 | 2,06 | -- | -- |
| <i>Pr₂Co₇B₃</i> | 3 | 2,14 | -- | 2,02 | 2,13 |

Tableau 4.4. Distances inter-atomiques (Å) entre les atomes de Co et de B dans les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ou $n = 1, 2$ et 3. L'erreur moyenne est de $\pm 0,01$ Å.

4.3 Propriétés magnétiques

4.3.1 *Température de Curie*

La substitution du bore au cobalt induit des modifications spectaculaires des propriétés magnétiques. La variation de la température de Curie en fonction de la teneur en bore est proposée dans la figure 4.4.

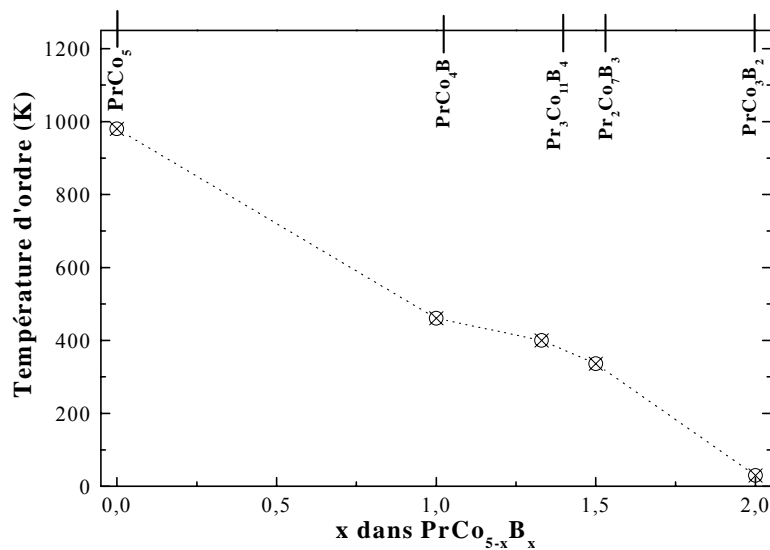


Figure 4.4. Variation de la température de Curie en fonction de la teneur en bore, x dans $PrCo_{5-x}B_x$.

Bien que le couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques reste ferromagnétique, nous observons une forte diminution de la température de Curie lorsque la teneur en bore augmente. Cette chute est très marquée entre $n = 0$ et $n = 1$ puis moins prononcée pour les plus fortes teneurs en bore. La chute de la T_C s'explique par une disparition d'interactions d'échange lors de la substitution du bore au cobalt, mais aussi par une réduction du moment magnétique moyen de cobalt. Entre $n = 1$ et $n = 3$, la diminution de la T_C est plus faible. Cela s'explique par la relative faible quantité de bore substituée lors du passage de $PrCo_4B$ à $Pr_2Co_7B_3$ (0,5 atome par formule unitaire). De plus, une partie importante des interactions d'échange dans les composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ provient de l'empilement successif d'un plan RCO_2 et d'un plan Co_3 . De tels empilements restent présents dans le cas des composés $1 \leq n \leq 3$ [CHA00a]. Dans le cas du composé $PrCo_3B_2$, nous observons un empilement de plans du type RB_2 et Co_3 . Sa température de Curie est très faible [IDO99] en raison de la disparition

d'empilement de type RCo_2-Co_3 . Nous observons que la T_C de $PrCo_3B_2$ est analogue à celle mesurée dans le praséodyme pur. Cette température d'ordre est certainement liée aux interactions d'échange entre atomes de praséodyme. En effet, il a été démontré que dans les composés RCo_3B_2 le cobalt n'est pas porteur de moment magnétique ordonné [CHA00a].

4.3.2 Aimantation à saturation

Les courbes d'aimantation mesurées à 2 et 300 K sont représentées dans la figure 4.5. La comparaison des aimantations à saturation n'est pas possible car le nombre d'atomes de terre rare et de cobalt par unité formulaire est différent pour chaque composé étudié. De plus, ces composés contiennent deux sous-réseaux magnétiques différents. Une approche consiste à supposer que la contribution du sous-réseau de cobalt soit la même que celle déterminée dans les composés analogues à base d'yttrium [CHA01]. Cela permet d'obtenir une approximation du moment magnétique moyen de Pr. Ainsi, nous avons calculé une valeur du moment magnétique moyen par atome de Pr de $2,6 \mu_B$ pour $n = 1$ et 2 et $2,4 \mu_B$ pour $n = 3$.

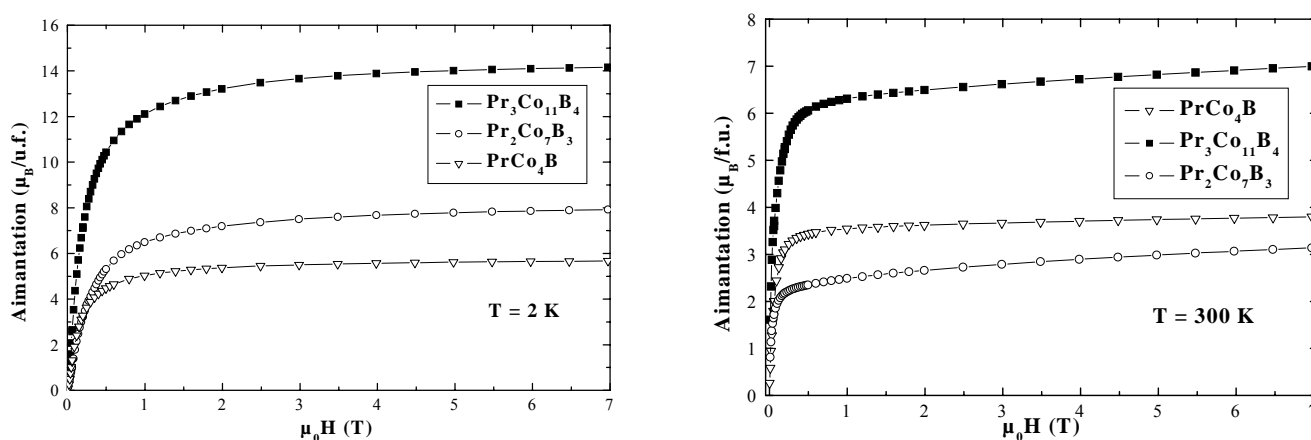


Figure 4.5. Isothermes d'aimantation mesurées à 2 K (gauche) et 300 K (droite) pour les composés $PrCo_4B$, $Pr_3Co_{11}B_4$ et $Pr_2Co_7B_3$.

Les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par extrapolation en champ nul des courbes d'aimantation mesurées à 2 et 300 K sont groupées dans le tableau 4.5. Les valeurs de M_S du composé $PrCo_5$ sont aussi présentées pour comparaison [BUR90]. Signalons que les valeurs de l'aimantation à saturation ainsi obtenues sont comparables à celles mesurées dans la série $Nd_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [CHA00a].

| Composé | n | M_S (μ_B /f.u.) | |
|--|---|------------------------|------|
| | | 2K | 300K |
| <i>PrCo₅</i> | 0 | 9,9 | 9,0 |
| <i>PrCo₄B</i> | 1 | 5,4 | 3,6 |
| <i>Pr₃Co₁₁B₄</i> | 2 | 13,8 | 6,3 |
| <i>Pr₂Co₇B₃</i> | 3 | 7,3 | 2,5 |

Tableau 4.5. Les valeurs de l'aimantation à saturation à 2 et 300 K des composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 1, 2, 3$). Les valeurs de M_S du composé $PrCo_5$ sont aussi présentées pour comparaison [BUR90].

Une étude à l'échelle microscopique par diffraction des neutrons permettra de mettre en valeur les évolutions en fonction de la teneur en bore des moments magnétiques portés par Co et Pr. Cependant, la mesure de l'aimantation à saturation est une aide précieuse pour vérifier la qualité des affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique.

4.3.3 Diffraction des neutrons

Les structures magnétiques des composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 1, 2, 3$ ont été déterminées à 2 K par diffraction des neutrons sur poudre. Le tableau 4.6 présente les moments magnétiques de chaque site cristallographique de Co et de Pr.

| | <i>PrCo₄B</i> | | <i>Pr₃Co₁₁B₄</i> | <i>Pr₂Co₇B₃</i> |
|-----------------------------|---------------------------------|--------|--|---|
| | 2 K | 300 K | 2 K | 2 K |
| λ (Å) | 1,911 | 1,911 | 1,594 | 1,594 |
| $\mu_{Pr(1a)}$ (μ_B) | 2,3(2) | 0,2(2) | 1,7(2) | 2,0(2) |
| $\mu_{Pr(1b)}$ (μ_B) | 2,2(2) | 0,1(2) | -- | 1,7(2) |
| $\mu_{Pr(2e)}$ (μ_B) | -- | -- | 2,2(2) | 2,0(2) |
| $\mu_{Co(2c)}$ (μ_B) | 1,5(2) | 1,3(2) | 1,7(2) | 1,8(2) |
| $\mu_{Co(3g)}$ (μ_B) | -- | -- | 0,2(2) | -- |
| $\mu_{Co(6i1)}$ (μ_B) | 0,7(2) | 0,8(2) | 0,9(2) | 0,6(2) |
| $\mu_{Co(6i2)}$ (μ_B) | -- | -- | -- | 0,2(2) |

Tableau 4.6. Moments magnétiques de Co et Pr obtenus lors des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques pour la série $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 1, 2, 3$.

Tout d'abord, les analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique confirment le couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques comme prévu par le modèle de Campbell [CAM72].

Pour les composés avec $n = 2$ et 3 , nous avons utilisé, lors des affinements de Rietveld, le modèle structural obtenu à haute température ($T > T_C$) et affiné la structure magnétique.

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 présentent les trois diagrammes de diffraction des neutrons obtenus pour la série $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 1, 2, 3$. Pour mémoire, les facteurs de confiance obtenus lors des affinements de Rietveld ont été présentés dans le tableau 4.3.

Les valeurs de l'aimantation issues de diffraction des neutrons sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par les mesures magnétiques macroscopiques.

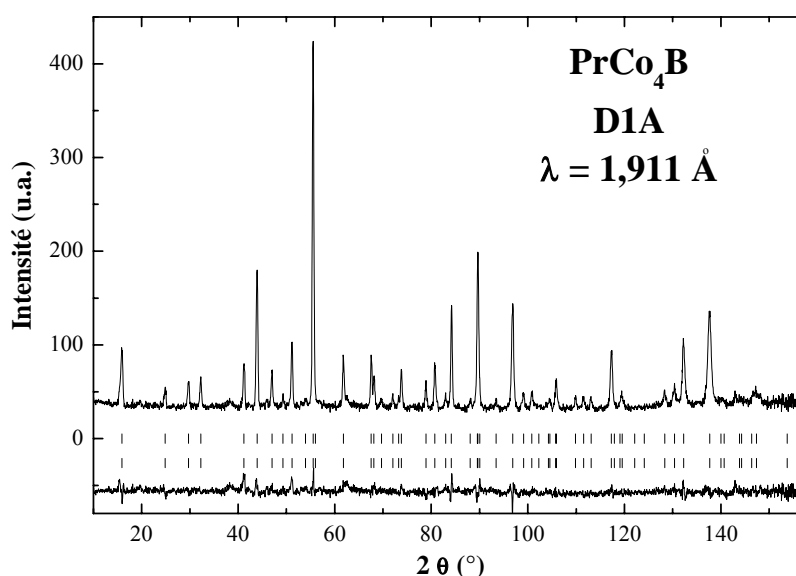


Figure 4.6. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 2 K pour le composé $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 1$. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

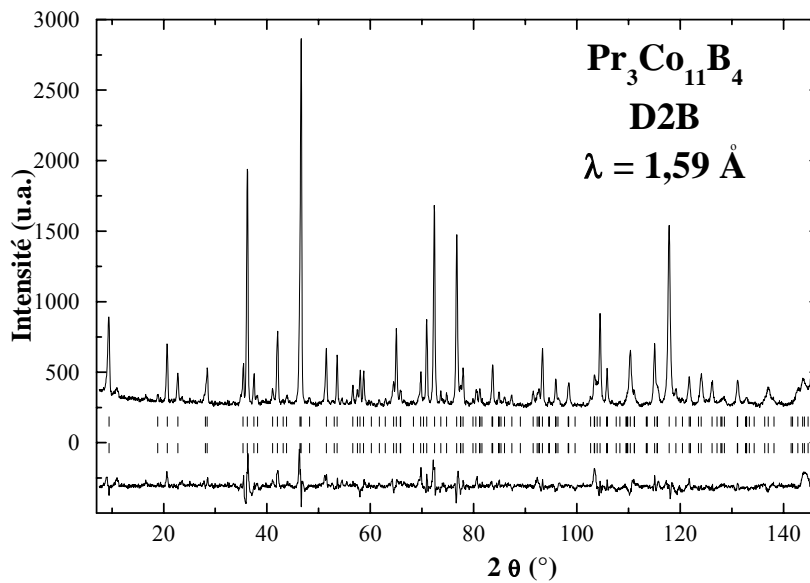


Figure 4.7. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 2 K pour le composé $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 2$. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

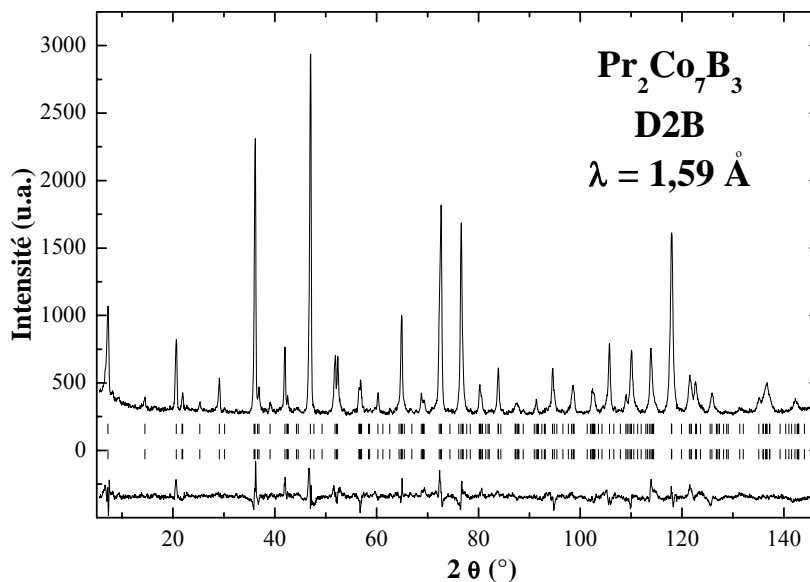


Figure 4.8. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 2 K pour le composé $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 3$. Les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

Une grande diversité des moments magnétiques a été obtenue pour les atomes de cobalt et de praséodyme. Les moments magnétiques des atomes de cobalt peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur environnement atomique.

- Les moments magnétiques des atomes de cobalt situés en 2c ne sont pas sensibles à la substitution du bore au cobalt. En effet, quelle que soit la valeur de n , les atomes de cobalt 2c possèdent un moment magnétique d'environ $1,7 \mu_B$. Cette valeur est proche de celle mesurée dans le cobalt métallique et dans $PrCo_5$ [BUR90]. Cet effet est lié à la distance importante entre les atomes de cobalt situés en 2c et les atomes de bore plus proche voisins ($> 3,2 \text{ \AA}$).

- Les atomes de cobalt situés en $6i_1$ portent un moment magnétique fortement réduit par rapport à celui de Co(2c). Une valeur moyenne de $0,7 \mu_B$ est obtenue, quelle que soit la concentration en bore. L'environnement atomique des atomes Co($6i_1$) est constitué d'un plan RCO_2 et d'un plan RB_2 (voir figure 4.9). En conséquence, la distance entre les Co($6i_1$) et le bore est suffisamment petite pour qu'une hybridation importante ait lieu entre les orbitales électronique Co($3d$) et B($2p$). Cela conduit à la réduction du moment magnétique de Co($6i_1$).

- Les moments magnétiques portés par les atomes de cobalt situés en $6i_2$ et 3g sont très faibles et même nuls (à la précision de la diffraction neutronique près). L'environnement de ces atomes est constitué de deux plans de type RB_2 (voir figure 4.9). Comme pour les atomes Co($6i_1$), une forte hybridation entre les orbitales électroniques Co($3d$) et B($2p$) a lieu. Cette hybridation est plus forte dans le cas des atomes Co($6i_2$) et Co(3g) en raison d'un plus grand nombre d'atomes de bore dans leur environnement. Par conséquent, leur moment magnétique est encore plus faible que celui des atomes Co($6i_1$).

Les moments magnétiques obtenus ici sont en bon accord avec des études précédentes effectuées sur d'autres familles de composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ par diffraction neutronique [CHA01], RMN [MAR98] ou des calculs des structures électroniques [SZA98]. Signalons que les calculs de structure électronique ont confirmé notre analyse cristallographique en mettant en lumière une hybridation croissant Co-B en passant des sites Co(2c) aux sites Co($6i_1$) puis Co($6i_2$) et Co(3g).

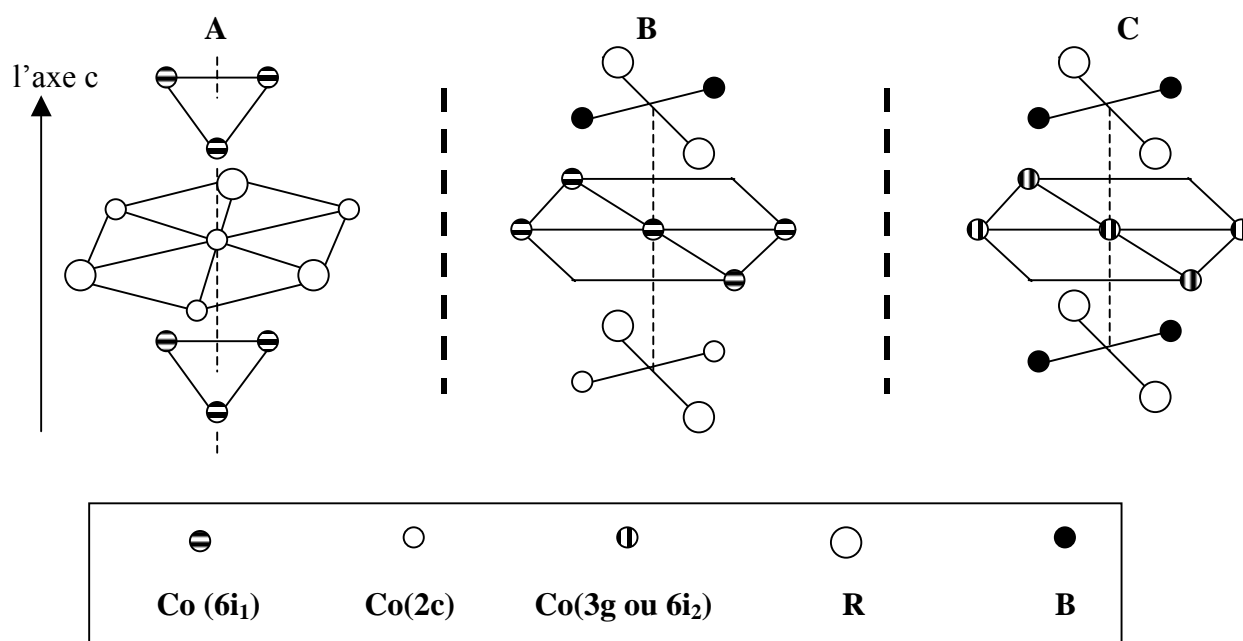


Figure 4.9. Représentation schématique de l'environnement atomique des atomes de cobalt situés en positions $2c$ (A), $6i_1$ (B) et $3g$ ou $6i_2$ (C).

Pour les atomes de terre rare, ni la concentration en bore, ni la symétrie du site cristallographique n'influence de manière significative l'amplitude du moment magnétique de praséodyme. Le moment magnétique moyen porté par Pr est d'environ $2,0 \mu_B$. Les électrons très localisés $4f$, responsables du magnétisme de l'élément de terre rare, sont donc peu sensibles à la présence du bore dans leur environnement atomique malgré les distances Pr-B relativement courtes ($2,9 \text{ \AA}$). Aucun calcul de structure électronique n'a été rapporté pour les composés à base de praséodyme. Signalons cependant que des calculs de structures électroniques pour les composés $Nd_3Co_{11}B_4$ ont aussi montré une faible sensibilité du magnétisme de Nd à son environnement [KOW98].

Les analyses de Rietveld permettent de déterminer la direction de facile aimantation. L'ensemble des composés possède une direction de facile aimantation dans le plan de base (a,b) à 2 K. Pour les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ avec $n = 2$ et 3, la proximité entre la température ambiante et leur température de Curie rend les mesures de diffraction des rayons X sur poudre orienté peu fiables. Par contre, dans le cas de $PrCo_4B$, la figure 4.10 montre que la direction de facile aimantation est également dans le plan (a,b) à 300 K. Cela est en accord avec nos mesures de diffraction neutronique réalisées à la même température.

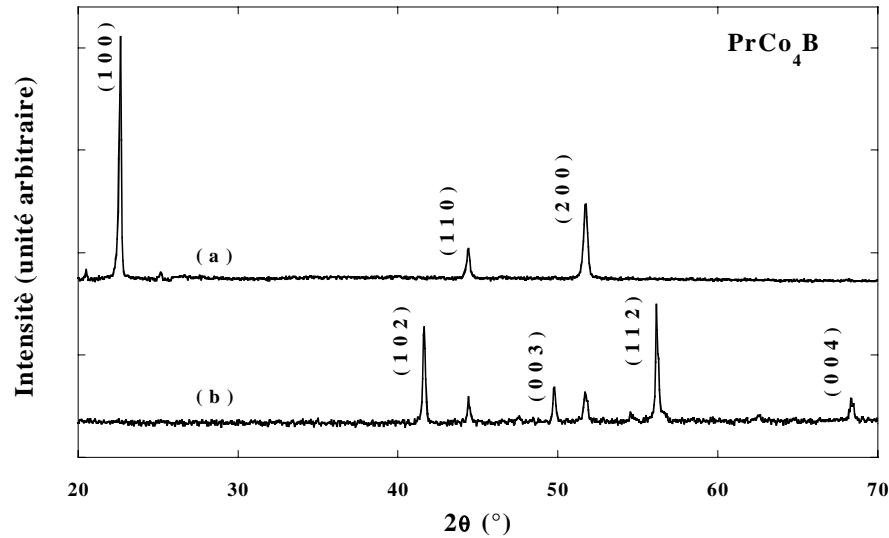


Figure 4.10. Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à 300 K sur poudre libre (b) et sur poudre orientée (a) du composé $PrCo_4B$.

Généralement, l'anisotropie magnétocristalline dans les intermétalliques Pr-Co est le résultat de la compétition entre deux contributions issues de chacun des sous-réseaux magnétiques : le sous-réseau de Co et celui de Pr. L'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de Co a été étudiée dans le composé YCo_4B [CHA01]. A basse température, cette phase présente une réorientation de spin du plan de base (a,b) vers l'axe c. Les phases $Y_3Co_{11}B_4$ et $Y_2Co_7B_3$ présentent un alignement axial des moments magnétiques à toutes températures. Le praséodyme, dans cette structure, est un élément qui favorise un alignement des moments magnétiques dans le plan de base [STE52]. Dans les composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, la compétition entre les deux contributions à l'anisotropie dues aux deux sous-réseaux magnétiques ne donne pas lieu à des réorientations de spin. Le sous-réseau de Pr est prédominant et impose une direction de facile aimantation dans le plan (a,b), quelle que soit la température ou la teneur en bore.

4.4 Comparaison entre $PrCo_4B$ et $PrCo_4M$

Rappelons que le bore, l'aluminium et le gallium font partie du même groupe d'élément du tableau périodique (groupe III). Cependant, leurs substitutions au cobalt dans $PrCo_5$ forment des structures cristallines différentes. Le bore induit la formation d'une surstructure de $CaCu_5$ ($CeCo_4B$) en raison de son positionnement exclusif dans le site 2c. Par contre, la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt ne change pas la structure de base de $PrCo_5$ et les atomes substituants se situent préférentiellement en position 3g. Ce phénomène

s'explique par la différence entre le rayon atomique du bore, d'une part et ceux de l'aluminium et du gallium, d'autre part.

La limite maximale de solubilité du bore dans $PrCo_5$ est de $x = 2$ et donne lieu à différentes surstructures en fonction de la teneur en bore. Dans les composés $RCo_{5-x}M_x$, la limite maximale des atomes M produisant encore des échantillons monophasés est de $x = 1$ et 2 pour $M = Al$ et Ga , respectivement.

Comme dans le cas de la substitution d'un atome d'aluminium ou de gallium au cobalt dans $PrCo_5$, il se produit une importante réduction de la température de Curie lors de la substitution d'un atome de bore. D'ailleurs, la température de Curie de $PrCo_4B$ (461 K) est très proche de celles de $PrCo_4M$ (environ 450 K). La chute de la T_C s'explique par une disparition d'interactions d'échange ainsi que par une réduction du moment magnétique moyen de cobalt lors de la substitution du bore. Nous constatons que cette propriété intervient alors que le bore occupe exclusivement le site 2c et l'aluminium et le gallium se situent préférentiellement dans le site 3g de la structure $CaCu_5$. ***Il apparaît donc que pour les composés $PrCo_4B$ et $PrCo_4M$, la présence d'un élément non-magnétique est en majeure partie responsable de la chute de la T_C .*** Les effets issus de structures cristallographiques ou d'occupations préférentielles différentes ont peu d'influence sur la température d'ordre. De même, la substitution de deux atomes de bore ou de gallium au cobalt produit une chute spectaculaire de la température d'ordre. Les T_C de $PrCo_3Ga_2$ et de $PrCo_3B_2$ sont très faibles (de l'ordre de quelques dizaines de K).

Si les effets sur la température de Curie de ces substitutions au cobalt sont comparables, les moments magnétiques du cobalt sont très sensibles à la présence du bore dans leur environnement. Ces substitutions réduisent le moment magnétique moyen du cobalt. Dans les composés $PrCo_4M$, les atomes de cobalt situés dans les deux sites disponibles (2c et 3g) ont sensiblement les mêmes amplitudes. Cela indique que les atomes de cobalt sont moins sensibles à leur environnement atomique. Au contraire, dans la famille $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, les atomes de cobalt possèdent des moments magnétiques très différents en fonction de la présence de bore dans son environnement atomique. Cela traduit une forte hybridation $Co(3d)$ - $B(2p)$ pour les atomes de cobalt ayant le bore comme proche voisin. Le magnétisme du praséodyme semble moins influencé par la présence d'éléments p dans son environnement. Les atomes de terre rare portent un moment magnétique d'environ $2,3 \mu_B$ dans $PrCo_4M$ et $PrCo_4B$ à 2 K. Par contre, à 300 K le moment magnétique de Pr a une valeur de $0,7 \mu_B$ dans

$PrCo_4M$ ($M = Al$ et Ga) et seulement de $0,3 \mu_B$ dans $PrCo_4B$. Donc, la variation thermique du moment magnétique de Pr dans le borure est plus importante comparée à celle observée dans les composés contenant de l'aluminium ou du gallium.

La direction de facile aimantation dépend du type de composé étudié. Dans les phases $PrCo_4M$ ($M = Al$ et Ga) une transition de réorientation de spin du plan de base (a,b) à l'axe c se produit autour de 170 K. Au contraire, la série des composés $Pr_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ présente une orientation de l'aimantation dans le plan de base (a,b) jusqu'à la température d'ordre. L'absence de réorientation de spin dans $PrCo_4B$ indique une forte réduction de la contribution axiale du sous-réseau de cobalt ou/et un renforcement de la contribution planaire du praséodyme. En conclusion, les trois substitutions semblent exprimer une importante réduction de la contribution axiale à l'anisotropie magnétocristalline due au sous-réseau de cobalt, mais la présence du bore est plus efficace. Il est clair ici que la localisation différente des éléments substitués, le bore, d'une part, et l'aluminium et le gallium, d'autre part, est sans doute à l'origine des effets différents sur l'anisotropie magnétocristalline des composés $PrCo_4M$ et $PrCo_4B$.

En conclusion, malgré leurs configurations électroniques similaires, le bore, l'aluminium et le gallium influencent différemment les propriétés physiques des composés $PrCo_4M$ et $PrCo_4B$. La réduction de la température de Curie en passant de $PrCo_5$ à $PrCo_4M$ et $PrCo_4B$ s'explique sans faire intervenir la nature chimique de l'élément M ni les différences de structures cristallographiques. Le magnétisme du cobalt est lui extrêmement sensible à la liaison $Co-M$, la liaison $Co-B$ étant nettement plus efficace pour réduire le moment magnétique du cobalt. Concernant l'anisotropie magnétocristalline, elle est naturellement liée à la structure cristalline et dépend de la nature des atomes substituants et de leur localisation préférentielle sur les deux sites disponibles de la structure $CaCu_5$ (2c et 3g). Enfin, rappelons que si B, Al et Ga sont trois éléments p , on dispose ici d'une large palette de comportement : B se localise exclusivement en position 2c, Al préfère exclusivement l'autre site 3g, et Ga se trouve dans une situation intermédiaire parce qu'il peut occuper les deux sites cristallographiques, présentant pourtant une préférence pour le site 3g.

Bibliographie

- [BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R. Kirchmayr, dans « *Magnetic Properties of Metals* », Landolt-Börnstein, vol. 19, subvol d2, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [BUR94] E. Burzo, V. Pop, C.C. Borodi, et R. Ballou, IEEE Trans. Mag., 30 (1994) 628.
- [BUR98] E. Burzo, Rep. Prog. Phys., 61 (1998) 1099.
- [CAM72] I.A. Campbell, J. of Physics F, 2 (1972) L47.
- [CAS98] E.N. Caspi, H. Pinto, M. Kuznietz, H. Etedgui, M. Melamud, I. Felner et H. Shaked, J. Appl. Phys., 83 (1998) 6733.
- [CAS00] E.N. Caspi, H. Pinto et M. Melamud, J. Appl. Phys., 81 (2000) 416.
- [CHA00a] C. Chacon, Thèse, Université de Grenoble, 2000.
- [CHA00b] C. Chacon et O. Isnard, J. Solid State Chem., 154 (2000) 242.
- [CHA01] C. Chacon et O. Isnard, J. of Phys. : Condensed Mater., 13 (2001) 5841.
- [CHA02] C. Chacon et O. Isnard, Appl. Phys. A (2002) sous presses.
- [FRA93] J.J.M Franse et R.J. Radwanski, dans « *Handbook of Magnetic Materials* », vol. 7 ed. K.H.J. Buschow, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1993.
- [HEW79] A. Hewat, Acta Cryst., A 35 (1979) 248.
- [KOW97] A. Kowalczyk, J. Magn. Magn. Mater., 175 (1997) 276.
- [KOW98] A. Kowalczyk et A. Jezeierski, J. Magn. Magn. Mater., 182 (1998) 137.
- [KUZ74] Yu. B. Kuz'ma et N.S. Bilonizhko, Sov. Phys. Crystallogr., 18 (1974), 447.
- [IDO91] H. Ido, H. Yamauchi, S.F. Cheng, S.G. Sankar et W.E. Wallace, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6540.
- [IDO99] H. Ido, O. Nasima, T. Ito, T. Kaneda, Y. Saito, K. Konno, H. Yoshida et M. Motokawa, J. Appl. Phys., 85 (1999) 4865.
- [MAR98] F. Maruyama, H. Nagai, Y. Amako, H. Yoshie et K. Adachi, J. Appl. Phys., 37 (1998) 1825.
- [MOF78] W.G. Moffat dans « *Handbook of binary phase diagram* », ed. The General Electric Company, Schenectady, 1978.
- [ROG84] P. Rogl, « *Phase equilibria in ternary and higher order systems with rare earth element and boron* », dans « *Handbook of the physics and chemistry of rare earths* », vol.6, ed. K.A. Gschneidner Jr. et L. Eyring, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984.
- [ROU70] K.D. Rouse et M.J. Cooper, Acta Cryst., A 26 (1970) 682.
- [SEA92] V. F. Sears, Neutron News, 3 (1992) 26.
- [SMI88] H.H. Smit, R.C. Thiel et K.H.J. Buschow, J. Phys. F : Met. Phys., 18 (1988) 295.
- [STE52] K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc., A65 (1952) 205.
- [SUZ97] Y. Suzuki, T. Ido, T. Uchida, O. Nashima, N.M. Hong et H. Ido, J. Appl. Phys., 81 (1997) 5141.
- [SZA98] A. Szajek, J. Magn. Magn. Mater., 185 (1998) 322.

[ZLO03] C. Zlotea, C. Chacon et O. Isnard, J. App. Phys., 92 (2002) 7382.

CHAPITRE 5

Propriétés structurales et magnétiques des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ ($R = Y, Ce, Nd$ et Er)

Jusqu'à présent, nous avons étudié les effets de la substitution d'éléments p (B, Al, Ga) au cobalt dans les phases RCO_5 . La substitution du bore au cobalt dans ces phases donne naissance à des surstructures cristallographiques, alors que les substitutions de l'aluminium ou du gallium au cobalt ne changent pas la structure cristallographique $CaCu_5$. Malgré leurs structures électroniques similaires, différents comportements ont été observés concernant la localisation de ces trois éléments p dans la structure type $CaCu_5$. Nous avons mis en évidence que la présence d'éléments p induit des changements considérables sur les propriétés magnétiques. Les occupations préférentielles différentes de B (2c), Al (3g) et Ga (3g) sont à l'origine de la grande diversité des effets sur les propriétés physiques de ces phases.

Dans la suite de notre étude, nous proposons d'étudier l'influence de la substitution du silicium au cobalt dans les phases RCO_5 . Nos objectifs sont d'une part, de déterminer la limite de solubilité du silicium dans les phases $RCO_{5-x}Si_x$ (pour nos conditions de synthèse et de traitement thermique) et d'autre part, d'étudier les effets de la présence du silicium sur les propriétés magnétiques afin de comparer avec les éléments substituants étudiés précédemment. Afin de localiser les atomes de silicium dans la structure de nos composés, ainsi que de déterminer la structure magnétique de ces phases, la diffraction des neutrons sur poudre est à nouveau un outil précieux sur lequel nous nous appuyerons.

5.1 Stabilité des composés $RCO_{5-x}Si_x$

Le premier objectif de notre étude concerne la détermination de la limite de solubilité du silicium dans $RCO_{5-x}Si_x$. C'est à dire la quantité maximale de silicium substitué conduisant à la formation d'échantillons monophasés dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique. Les techniques mises en œuvre afin de déterminer le domaine de stabilité de ces phases sont les analyses thermomagnétiques, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les échantillons qui présentaient des pics de Bragg non-indexés dans le groupe d'espace $P6/mmm$ sur les diagrammes de diffraction des rayons X, et dont la présence d'impuretés se voyait confirmée lors des analyses thermomagnétiques, ont fait l'objet d'une étude en microscopie électronique à balayage.

Les composés $RCO_{5-x}Si_x$ ont été synthétisés pour $R = Y, Ce, Nd, Ho$ et Er avec différentes teneurs en silicium. Après la fusion, les échantillons ont subi un traitement thermique de 900 °C pendant 7 jours. Les composés avec $x = 1$ de type RCO_4Si s'avèrent tous polyphasés et l'effet du traitement thermique modifie peu la proportion des différentes phases.

Afin de former des échantillons monophasés, nous avons essayé de synthétiser des composés non-stœchiométriques en ajoutant un excès de cobalt. L'ajout d'une faible quantité de cobalt a pour but la stabilisation de la phase CaCu_5 via l'existence des paires de substitution de cobalt (dumb-bells) comme dans les composés RCo_{5+x} avec des éléments de terre rare lourds. Malgré cela, les composés $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}$ montrent la présence systématique de phases supplémentaires, quel que soit l'élément de terre rare utilisé. Les investigations des diagrammes de diffraction des rayons X, les analyses thermomagnétiques et les expériences de microscopie électronique à balayage confirment l'existence de plusieurs phases dans les composés RCo_4Si et $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}$. Par contre, les composés avec $x = 0,5$ ayant la formule $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ sont monophasés, quel que soit l'élément de terre rare que nous avons utilisé.

Afin de déterminer les compositions des différentes phases présentes dans certains échantillons polyphasés, nous avons effectué des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons étudiés par cette technique sont NdCo_4Si , $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}$ et HoCo_4Si . L'échantillon NdCo_4Si contient deux phases distinctes, comme on peut les observer dans la figure 5.1, qui présente une image en électrons retrodiffusés. L'échantillon est un morceau massif dont la surface a été polie, ce qui explique les traits observés sur cette figure.

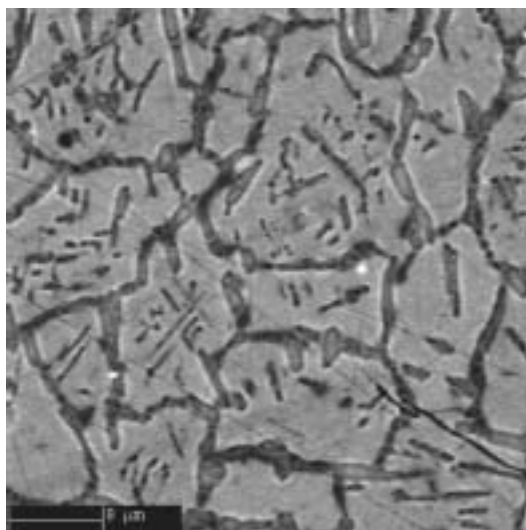


Figure 5.1. Image MEB en électrons retrodiffusés de la surface du composé NdCo_4Si mettant en évidence la coexistence de deux phases distinctes : grise (lourde) et noire (légère).

Les échantillons NdCo_4Si et $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}$ montrent la présence de deux et trois phases distinctes, respectivement. Les résultats de microanalyse X concernant les compositions des différentes phases observées dans les composés NdCo_4Si et $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}$ sont proposés dans les tableaux 5.1 et 5.2, respectivement.

Les phases présentes dans ces deux échantillons sont plus ou moins riches en silicium, la concentration en néodyme des différentes phases reste constante comme le montrent les résultats des tableaux 5.1 et 5.2. Les phases lourdes dans les échantillons à base de néodyme correspondent approximativement à la stœchiométrie $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ désirée.

| Phase | Si(%) | Co(%) | Nd(%) | Formule | % phase |
|--------|-------|-------|-------|--------------------------------|---------|
| Légère | 24(2) | 55(3) | 21(1) | $Nd_2(Co_{0,7}Si_{0,3})_7$ | 30 |
| Lourde | 9(1) | 71(4) | 20(1) | $Nd_{1,3}(Co_{0,8}Si_{0,1})_5$ | 70 |

Tableau 5.1. Résultats de microanalyse X pour la composition $NdCo_4Si$.

| Phase | Si(%) | Co(%) | Nd(%) | Formule | % phase |
|---------|-------|-------|-------|--------------------------------|---------|
| Légère | 27(2) | 50(3) | 23(2) | $Nd_2(Co_{0,6}Si_{0,4})_7$ | 40 |
| Moyenne | 20(1) | 61(4) | 19(1) | $NdCo_3Si$ | |
| Lourde | 10(1) | 70(4) | 20(1) | $Nd_{1,2}(Co_{0,9}Si_{0,1})_5$ | 60 |

Tableau 5.2. Résultats de microanalyse X pour la composition $NdCo_{4,5}Si$.

Un autre échantillon analysé par MEB est $HoCo_4Si$. La figure 5.2 montre une image MEB en électrons retrodiffusés d'un grain de $HoCo_4Si$ (gauche) ainsi que l'agrandissement d'une partie de la surface (droite).

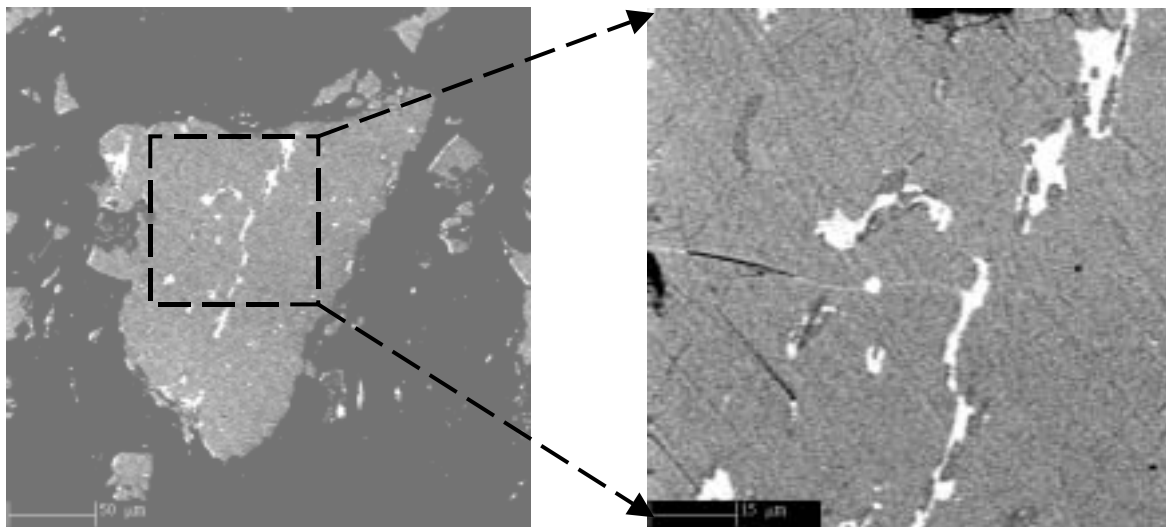


Figure 5.2. Image MEB en électrons retrodiffusés du composé $HoCo_4Si$ (gauche) accompagnée d'un agrandissement (droite). Plusieurs phases sont observées.

La coexistence de plusieurs phases dans $HoCo_4Si$ est confirmée, comme cela a été suggéré par nos expériences de diffraction des rayons X ou les analyses thermomagnétiques. La phase blanche dans la figure montre une composition riche en holmium. La phase majoritaire est de type $HoCo_{4+y}Si_{1-y}$ qui, d'après les expériences de diffraction des rayons X, est de structure $CaCu_5$.

L'existence de phases RCo_4Si a été rapportée précédemment [BUR97, THA99, BUR01] mais notre étude ne permet pas de confirmer ce résultat. Signalons que pour la composition RCo_4Si , Thang *et al.* évoquent la présence d'impuretés en faible quantité sans toutefois les quantifier ou les identifier [THA99]. Nos conditions de synthèse et de recuit ne permettent pas la stabilisation unique de la phase $CaCu_5$ pour cette composition. Nous avons obtenu des composés monophasés uniquement pour la composition $RCo_{4,5}Si_{0,5}$.

En conclusion, le domaine de stabilité des phases $RCo_{5-x}Si_x$ se limite à $x < 1$, dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique. En conséquence, nous avons décidé de restreindre notre étude aux composés de type $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ car, ces derniers sont tous monophasés.

5.2 Caractéristiques structurales des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$

5.2.1 Paramètres de maille

Comme le démontrent nos expériences de diffraction des rayons X, les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ cristallisent dans la structure type $CaCu_5$, adoptant le groupe d'espace $P6/mmm$. Les paramètres de maille des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ avec $R = Y, Ce, Nd$ et Er sont déterminés à température ambiante. Les paramètres de maille a et c , le volume de la maille et le rapport c/a sont présentés dans le tableau 5.3. A titre de comparaison, les paramètres structuraux des phases RCo_5 [BUR90] sont aussi rappelés dans ce même tableau.

| | a(Å) | c(Å) | V (Å ³) | c/a |
|--|----------|----------|---------------------|-------|
| <i>YCo₅</i> | 4,956 | 3,969 | 84,42 | 0,800 |
| <i>YCo_{4,5}Si_{0,5}</i> | 4,940(1) | 3,959(1) | 83,71(6) | 0,801 |
| <i>CeCo₅</i> | 4,922 | 4,026 | 84,467 | 0,818 |
| <i>CeCo_{4,5}Si_{0,5}</i> | 4,897(3) | 4,020(4) | 83,504 | 0,821 |
| <i>NdCo₅</i> | 5,024(1) | 3,979(1) | 86,97(6) | 0,791 |
| <i>NdCo_{4,5}Si_{0,5}</i> | 5,013(1) | 3,966(1) | 86,31(6) | 0,791 |
| <i>ErCo₅</i> | 4,870 | 4,002 | 82,19 | 0,821 |
| <i>ErCo_{4,5}Si_{0,5}</i> | 4,870(1) | 3,950(1) | 81,20(5) | 0,811 |

Tableau 5.3. Caractéristiques structurales des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_5 [BUR90] pour $R=Y, Ce, Nd$ et Er .

Nous observons une diminution des paramètres de maille des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ par rapport à ceux des composés RCo_5 . Cela est conforme au rayon atomique plus petit du silicium par rapport à celui du cobalt. La diminution des paramètres de maille lors de la

substitution du silicium au cobalt est en bon accord avec les résultats rapportés dans la référence [THA99]. Le rapport c/a montre qu'il existe plusieurs comportements : soit il croît légèrement pour le composé $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$, soit il décroît pour $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$, soit encore il ne change pas lors de la substitution du silicium au cobalt pour $R = Y$ et Pr . Dans le premier cas, il s'agit d'une contraction de la maille dans le plan de base (a,b) contrairement au deuxième cas, où la maille diminue préférentiellement selon l'axe c . Signalons que le composé $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ fera l'objet d'une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X dans le chapitre 6 afin de déterminer l'état de valence de l'élément de terre rare.

A la suite de notre étude par diffraction des rayons X, nous présentons maintenant une analyse structurale des phases $RCO_{4,5}Si_{0,5}$ par diffraction des neutrons. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la localisation du silicium dans la structure $CaCu_5$.

5.2.2 Localisation de Si par diffraction des neutrons

Nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons sur poudre pour les composés $RCO_{4,5}Si_{0,5}$ ($R = Y, Nd$ et Er) afin de localiser les atomes de silicium dans les deux sites disponibles de la structure type $CaCu_5$ (2c et 3g) mais aussi afin de déterminer la structure magnétique de ces phases. Les instruments utilisés lors de ces mesures sont D1A et D1B de l'ILL. Nous discuterons ici les caractéristiques structurales de ces composés. La localisation précise des atomes de silicium dans la structure $CaCu_5$ a été réalisée grâce au contraste de longueurs de diffusion cohérentes des éléments impliqués : 0,41 et $0,25 \cdot 10^{-12}$ cm pour Si et Co, respectivement [SEA92].

Les résultats structuraux des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 300 K, ainsi que les facteurs de confiance, sont présentés dans le tableau 5.4.

Les occupations des deux sites disponibles par les atomes de silicium ont été déterminées à 300 K (1,287 Å), car ces mesures permettent d'accéder à un plus grand domaine de l'espace réciproque par rapport à celles enregistrées à 2 K (2,52 Å). Notons que les valeurs typiques des facteurs d'agitation thermique à température ambiante sont d'environ 1,0, 0,8 et $0,5 \text{ \AA}^2$ pour Si, Co et l'élément R, respectivement.

| R | $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ | | |
|--|---------------------|------------|-----------|
| | Y | Nd | Er |
| Occupation du site 3g par Si | | | |
| Site 3g (%Si) | 17(2) | 16(2) | 16(2) |
| λ (Å) | 1,287 | 1,287 | 1,287 |
| a (Å) | 4,938(2) | 5,030(5) | 4,871(1) |
| c (Å) | 3,960(2) | 3,982(5) | 3,952(1) |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 34,3; 11,0 | 23,5; 10,1 | 23,8; 9,8 |
| R_{mag} (%) ; R_{wp} (%) | 9,22; 14,3 | 63; 13,2 | 8,4; 12,9 |

Tableau 5.4. Résultats structuraux et facteurs de confiance des analyses neutroniques effectuées à 300 K sur les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ pour $R = Y, Nd$ et Er .

Les résultats des analyses neutroniques montrent clairement une occupation exclusive des atomes de silicium pour le site 3g de la structure $CaCu_5$, alors que le site 2c est occupé uniquement par les atomes de cobalt. Afin d'expliquer ce comportement une approche en **termes d'enthalpie** nous fournit une interprétation possible. Comme nous en avons discuté précédemment pour le cas du gallium ou de l'aluminium (chapitre 2), le site 3g est entouré de 4 atomes voisins R et le site 2c n'a que 3 atomes voisins R. S'il existe une forte interaction entre les atomes de silicium et les atomes R, une occupation privilégiée du site 3g par les atomes de silicium est attendue. Les enthalpies calculées [BOE88] pour un atome de Y et de La entourés d'atomes de silicium et de cobalt sont : $\Delta H^{\text{mix}}(Y, Si) = -56$ kJ/mole ; $\Delta H^{\text{mix}}(La, Si) = -56$ kJ/mole ; $\Delta H^{\text{mix}}(Y, Co) = -22$ kJ/mole ; $\Delta H^{\text{mix}}(La, Co) = -17$ kJ/mole. Ces calculs confirment une forte interaction entre le silicium et l'yttrium ou le lanthane. Cela explique donc la préférence des atomes de silicium pour le site 3g disposant d'un nombre d'atomes R voisins supérieur au site 2c. Ces résultats thermodynamiques ne sont strictement valables que pour les composés à base d'yttrium ou de lanthane. Cependant, nos analyses neutroniques ont démontré une occupation exclusive des atomes de silicium pour la position 3g, quelle que soit la nature de l'élément R. Nous pouvons donc extrapoler nos considérations à base d'enthalpie aux composés contenant d'autres éléments de terre rare. **En conséquence, une approche en termes d'enthalpie nous fournit une explication possible de l'occupation préférentielle du silicium pour le site 3g de la structure $CaCu_5$ des phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$.**

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les localisations préférentielles dans la structure type $CaCu_5$ d'autres éléments substituants étudiés déjà dans les chapitres antérieurs tels que, le bore, l'aluminium et le gallium. Les atomes d'aluminium et de gallium occupent, eux aussi, préférentiellement le site 3g, contrairement au bore qui se localise exclusivement dans le site 2c. Nous avons utilisé des considérations énergétiques, stériques et de distances

inter-atomiques afin de comprendre l'origine de l'occupation préférentielle d'aluminium et du gallium dans le site 3g. Rappelons que les atomes d'aluminium et de gallium possèdent des rayons atomiques supérieurs à celui du cobalt, contrairement au bore qui a un rayon atomique inférieur à celui du cobalt. Concernant la localisation du bore dans le site 2c, des considérations stériques doivent probablement être prises en compte (chapitre 4). Le silicium possède également un rayon atomique plus petit que celui du cobalt et pourrait donc occuper le site 2c, en considérant uniquement des critères stériques (en analogie avec le bore). Mais le silicium préfère occuper le site cristallographique 3g, les effets thermodynamiques imposent probablement cette localisation.

Nous pouvons déduire une tendance générale concernant l'occupation des atomes substituants (Al, Ga et Si) qui se résume à une préférence pour les sites cristallographiques ayant le plus grand nombre d'atomes de terre rare ou d'yttrium dans le proche voisinage. ***A la lumière des analyses enthalpiques, nous concluons que la substitution préférentielle du silicium dans le site 3g semble gouvernée par l'affinité chimique avec l'élément de terre rare.***

5.2.3 Comparaison entre les limites de solubilité d'éléments M dans les phases $RCO_{5-x}M_x$ ($M = Si, B, Al$ et Ga)

Une comparaison entre les limites de solubilité des différents éléments M ($M = Si, B, Al$ et Ga) dans les phases $RCO_{5-x}M_x$ peut probablement nous éclairer sur la faible limite de solubilité du silicium dans ce type de composés. Une double approche sera abordée ici : en termes de taille atomique et en termes d'occupation préférentielle. Les rayons atomiques des éléments substituants au cobalt suivent la séquence suivante : $R(B) < R(Si) < R(Co) < R(Ga) < R(Al)$. Dans la structure-type $CaCu_5$, la position 3g dispose toujours d'un volume supérieur comparé à la position 2c. Le bore, qui possède un rayon atomique inférieur à celui du cobalt, occupe exclusivement le site 2c. Les atomes ayant un rayon atomique supérieur à celui du cobalt occupent préférentiellement la position 3g. Le silicium se trouve aussi dans la position 3g, même s'il dispose d'une taille atomique inférieure à celle du cobalt. Comme on l'a discuté auparavant, cela s'explique par une forte affinité chimique entre le silicium et l'élément de terre rare. En conséquence, les origines de la faible quantité de silicium que l'on peut substituer au cobalt dans les phases $RCO_{5-x}M_x$ peuvent être d'une part, la localisation

préférentielle des atomes de silicium dans le site 3g disposant d'un volume supérieur à celui du site 2c et d'autre part, la taille atomique inférieure du silicium par rapport à celle du cobalt.

5.3 Caractéristiques magnétiques des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$

Les propriétés magnétiques macroscopiques des phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ ($R = Y, Nd$ et Er) déterminées par des mesures magnétiques et thermomagnétiques sont présentées dans le tableau 5.5. Les caractéristiques magnétiques des composés RCo_5 sont aussi citées pour comparaison [BUR90]. Rappelons que, pour les composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et des métaux 3d, le couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques est parallèle pour les terres rares légères ou antiparallèle pour les terres rares lourdes. Ce comportement est vérifié dans le cas de nos composés. Ainsi, les phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ avec $R = Y$ et Nd sont ferromagnétiques et la phase $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ présente une ordre ferrimagnétique.

| Composé | T_C (K) | M_S ($\mu_B/f.u.$) | |
|----------------------|-----------|------------------------|-------|
| | | 4 K | 300 K |
| YCo_5 | 978 | 8 | 7,5 |
| $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ | 673 | 5,8 | 5,2 |
| $NdCo_5$ | 913 | 9,5 | 9,1 |
| $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$ | 653 | 8,1 | 6,5 |
| $ErCo_5$ | 986 | 0,5 | 5,6 |
| $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ | 713 | 2,4 | 3,1 |

Tableau 5.5. Propriétés magnétiques des phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_5 ($R = Y, Nd$ et Er).

Nous observons que la substitution du silicium au cobalt diminue la température d'ordre des phases RCo_5 . La réduction de la température d'ordre lors de la substitution est d'environ 30 % de la valeur dans les composés RCo_5 . La chute de la T_C est principalement due à la disparition d'une partie des interactions d'échange lors de la substitution du silicium (non-magnétique) au cobalt.

L'aimantation à saturation diminue fortement pour les composés ferromagnétiques lors du passage de RCo_5 à $RCo_{4,5}Si_{0,5}$. Cette chute importante (d'environ $2 \mu_B/f.u.$) ne peut être expliquée seulement par la disparition de 0,5 atomes de cobalt dans la maille élémentaire, elle est certainement accompagnée de la réduction du moment magnétique de cobalt. Le composé $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ permet d'avoir une évaluation de la contribution du sous-réseau de cobalt à l'aimantation. Ainsi, le moment magnétique moyen du cobalt à basse température dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ est d'environ $1,3 \mu_B$, valeur nettement diminuée par rapport à $1,7 \mu_B$ dans YCo_5

[TAS75]. Cette réduction est explicable dans une approche du magnétisme itinérant des électrons $3d$. Nous supposons que les 4 électrons de valence du silicium (s^2p^2) sont partiellement transférés dans la bande $3d$ du cobalt, réduisant ainsi le moment magnétique du cobalt. De plus, la diminution du moment magnétique du cobalt lors de la substitution du silicium au cobalt peut être accompagnée d'une réduction de la température d'ordre car les interactions d'échanges $3d-3d$ sont principalement responsables de la valeur de la T_C .

Les isothermes d'aimantation enregistrées à 4 K pour les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ $R = Y, Nd$ et Er sont présentées dans la figure 5.3.

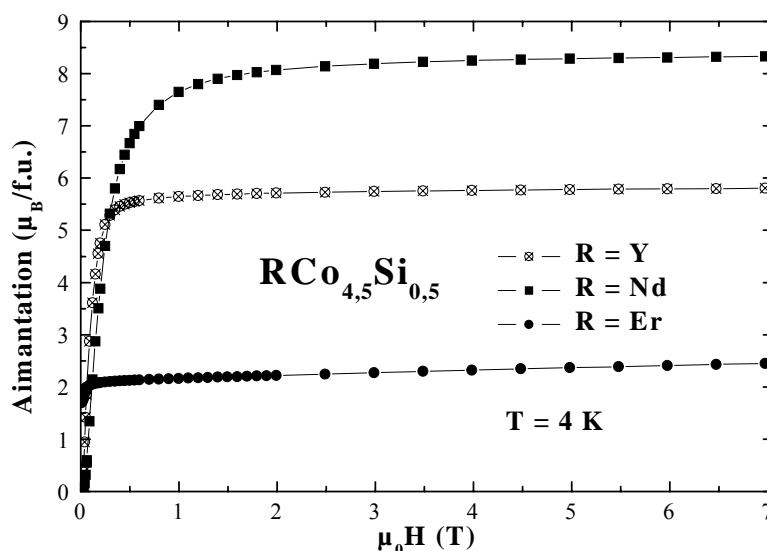


Figure 5.3. Isothermes d'aimantation mesurées à 4 K pour $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ $R = Y, Nd$ et Er .

Le composé $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ s'ordonne ferrimagnétiquement, par conséquent, la réduction de l'aimantation du sous-réseau de cobalt induite par la substitution du silicium est principalement responsable des variations de l'aimantation à saturation.

Maintenant, nous poursuivons avec une étude de diffraction neutronique sur poudre des phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ afin de déterminer les structures magnétiques au niveau atomique.

5.4 Diffraction des neutrons

Les résultats des analyses de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 2 et 300 K pour les phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ $R = Y, Nd$ et Er sont résumés dans le

tableau 5.6. Les résultats de diffraction neutronique sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation déterminées par des mesures magnétiques macroscopiques.

| | $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ | $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$ | $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ |
|---------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| T = 300 K | | | |
| λ (Å) | 1,287 | 1,287 | 1,287 |
| μ_{R-1a} (μ_B) | -- | 0,7(1) | -1,7(1) |
| μ_{Co-2c} (μ_B) | 1,3(1) | 1,1(1) | 1,4(1) |
| μ_{Co-3g} (μ_B) | 1,2(1) | 0,7(1) | 1,5(1) |
| D.F.A. | axe c | Interm. | axe c |
| T = 2 K | | | |
| λ (Å) | 1,911 | 2,52 | 2,52 |
| μ_{R-1a} (μ_B) | -- | 2,6(1) | -6,8(2) |
| μ_{Co-2c} (μ_B) | 1,5(1) | 1,1(1) | 1,4(1) |
| μ_{Co-3g} (μ_B) | 1,4(1) | 1,4(1) | 1,5(1) |
| D.F.A. | axe c | plan (a,b) | axe c |

Tableau 5.6. Résultats des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques mesurés à 2 et 300 K pour les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ $R = Y, Nd$ et Er . D.F.A. représente la direction de facile aimantation.

Nos expériences de diffraction neutronique ont mis en évidence une réduction du moment magnétique moyen du cobalt lors de la substitution du silicium au cobalt, confirmant donc notre suggestion concernant l'hybridation entre les électrons de valence du silicium et les électrons $3d$ porteurs du magnétisme du cobalt. Les moments magnétiques du cobalt diminuent légèrement avec l'augmentation de la température de 2 à 300 K. Au contraire, les moments magnétiques des éléments de terre rare diminuent fortement lors du passage de 2 à 300 K. Ainsi, les variations de l'aimantation à saturation des phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ $R = Nd$ et Er en fonction de la température s'expliquent en majeure partie par l'importante réduction du moment magnétique de l'élément de terre rare.

L'amplitude du moment magnétique de l'élément de terre rare est légèrement plus grande que celle déterminée par diffraction neutronique à basse température dans RCO_5 [BUR90]. Ce comportement est analogue à celui observé dans les composés intermétalliques étudiés précédemment, RCO_4Al et RCO_4Ga .

Trois exemples de diagramme de diffraction neutronique mesurés à 300 K sont présentés dans les figures 5.4-5.6 pour les phases $YCo_{4,5}Si_{0,5}$, $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$, $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$, respectivement.

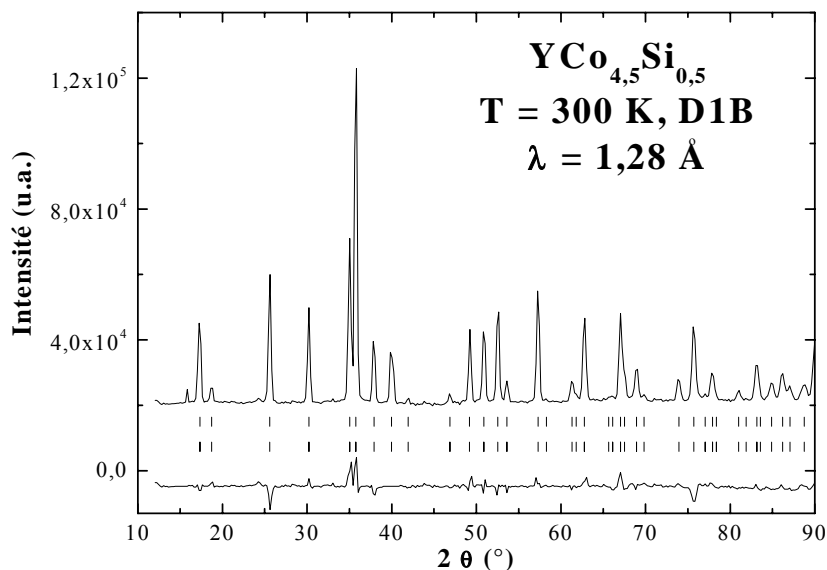


Figure 5.4. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 300 K pour le composé $YCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

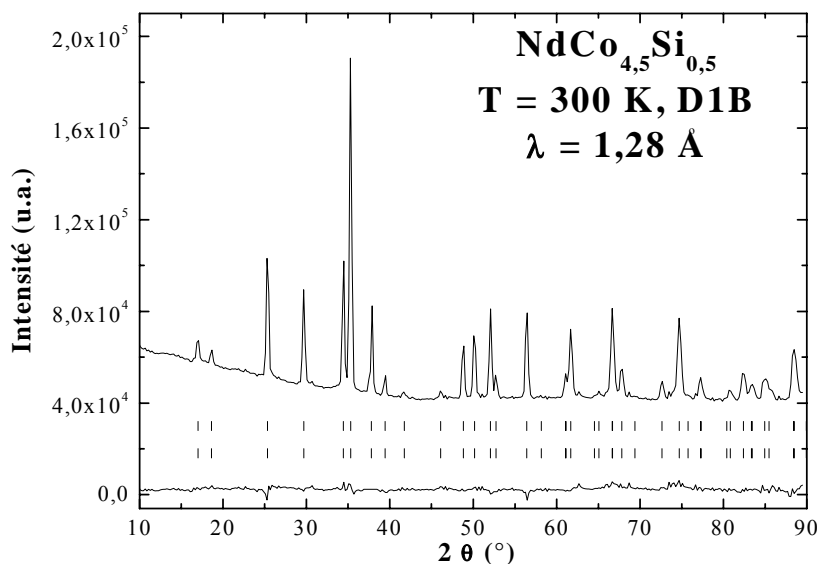


Figure 5.5. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 300 K pour le composé $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

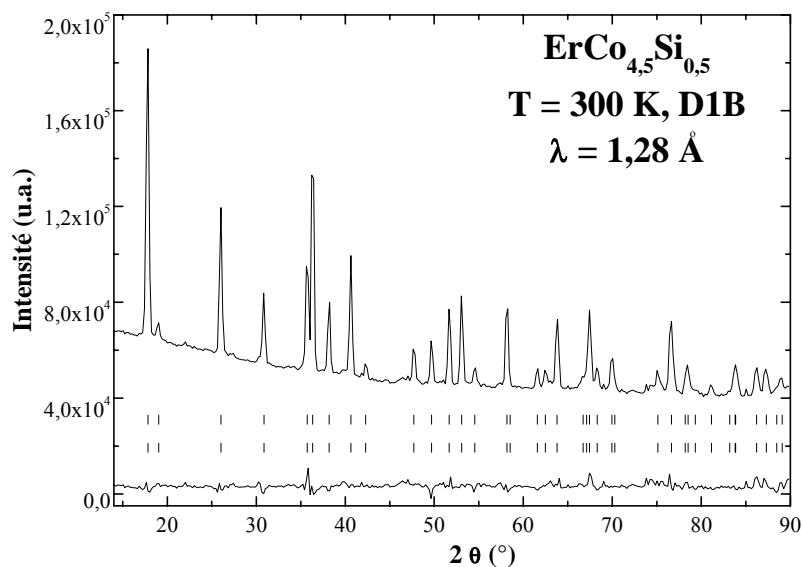


Figure 5.6. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 300 K pour le composé $\text{ErCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

Concernant la direction de facile aimantation (D.F.A. dans le tableau 5.6), elle est en bon accord avec nos résultats de diffraction des rayons X à 300 K sur des échantillons orientés sous champ magnétique.

A basse température, la direction de facile aimantation de $R\text{Co}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ $R = \text{Y}$ et Er est selon l'axe c et ne change pas jusqu'à 300 K. Au contraire, pour le composé $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ nous observons une réorientation de spin du plan de base à basse température vers l'axe c à 300 K. Nos expériences de diffraction des rayons X réalisées à 300 K sur un échantillon de $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ orienté sous champ magnétique montrent que cette transition de réorientation de spin a lieu autour de la température ambiante. Rappelons que l'origine des réorientations de spin est la compétition entre la contribution axiale à l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de cobalt et celle planaire du sous-réseau de néodyme.

La figure 5.7 présente le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon de $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ orienté sous champ magnétique. La présence du pic indexé (111) le plus intense confirme que la réorientation de spin dans cette phase a lieu autour de la température ambiante.

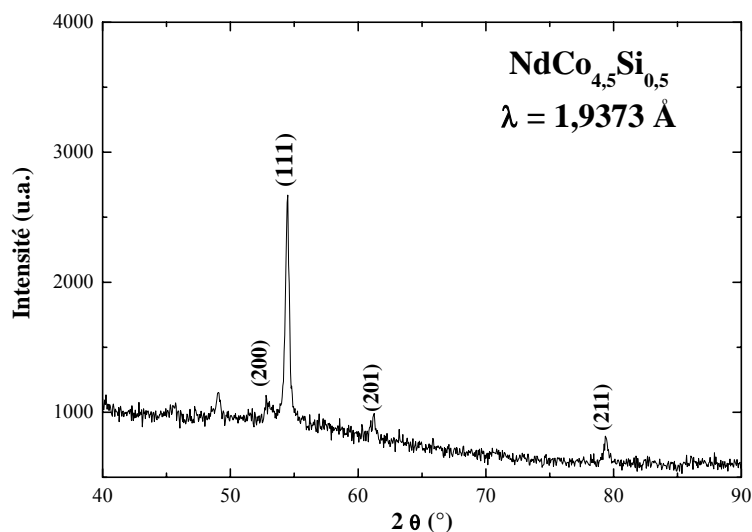


Figure 5.7. Diagramme de diffraction des rayons X effectués sur poudre orientée pour le composé $\text{NdCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ à 300 K.

5.5 Conclusions

Nous avons déterminé le domaine de stabilité des phases $\text{RCo}_{5-x}\text{Si}_x$ dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique. Ainsi, nous avons obtenu des échantillons monophasés pour $x < 1$, en conséquence, nos analyses ont concerné les phases $\text{RCo}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$ ($R = \text{Y}, \text{Nd}$ et Er) cristallisant dans la structure type CaCu_5 .

La substitution du silicium au cobalt induit une réduction de la maille due à la taille atomique inférieure du silicium par rapport à celle du cobalt. Grâce aux expériences de diffraction des neutrons sur poudre, la localisation des atomes de silicium a été possible. Une préférence des atomes de silicium pour le site cristallographique 3g a été démontrée et expliquée en termes d'enthalpie. Il a été intéressant de comparer ce résultat avec les localisations du bore, de l'aluminium et du gallium dans la structure CaCu_5 .

La faible limite de solubilité du silicium dans les phases $\text{RCo}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x < 1$) est probablement liée à la taille des atomes de silicium ainsi qu'à la localisation préférentielle de ces atomes dans le site cristallographique 3g. Une comparaison avec les limites de solubilité du bore, de l'aluminium et du gallium dans les phases RCO_5 se trouve dans la figure 5.8.

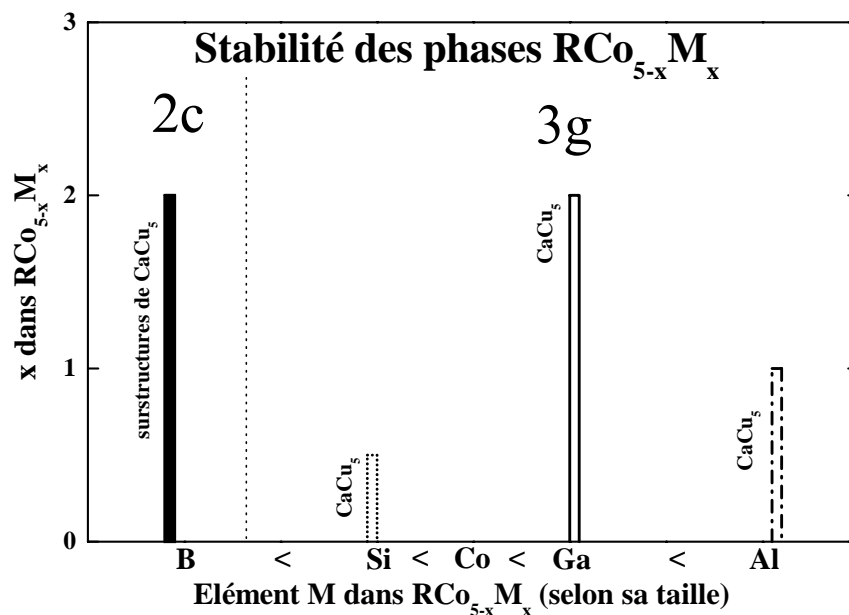


Figure 5.8. Comparaison des limites de stabilité des phases $RCO_{5-x}B_x$, $RCO_{5-x}Si_x$, $RCO_{5-x}Ga_x$ et $RCO_{5-x}Al_x$.

La substitution du silicium au cobalt dans les phases RCO_5 induit une réduction des propriétés magnétiques. La température d'ordre diminue considérablement, ainsi que le moment magnétique du cobalt. Une forte hybridation entre les électrons de valence du silicium (s^2p^2) et les électrons $3d$ du cobalt peut être à l'origine de la chute du moment magnétique du cobalt. Cela peut être accompagné par une réduction de la température de Curie.

En conséquence, la présence d'une faible quantité de silicium dans les phases RCO_5 ne change pas la structure cristallographique de type $CaCu_5$, mais produit des effets importants sur les propriétés magnétiques de ces phases.

Bibliographie

- [BOE88] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema et A.K. Niessen, « *Cohesion in metals. Transition metal alloys* » vol.1, ed. F.R. de Boer et D.G. Pettifor North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R. Kirchmayr, « *Magnetic Properties of Metals* », Landolt-Börnstein, vol. 19, subvol d2, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [BUR97] E. Burzo, V. Pop, L.D. Buda et I. Costina, *Balkan, Physics, Letters*, 5 (1997) 1247.
- [BUR01] E. Burzo, A. Mincic et J. Voiron, *Mater. Sc. For.*, 373-376 (2001) 629.
- [SEA92] V.F. Sears, *Neutron news*, 3 (1992) 26.
- [TAS75] F. Tasset, Thèse, Université de Grenoble, 1975.
- [THA99] C.V. Thang, L.H. Nam, N.P. Duong, N.P. Thuy et E. Brück, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197 (1999) 765.

CHAPITRE 6

Etudes par spectroscopie d'absorption

des rayons X :

composés $CeCo_{5-x}M_x$ ($M = B, Al, Ga$ et Si)

et $Y_2Co_7H_x$ ($x = 0$ et 6)

Notre travail concerne les propriétés physiques des composés à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition $3d$. Afin d'appréhender la structure électronique des éléments impliqués ($3d$ et $4f$), la spectroscopie d'absorption des rayons X qui possèdent une sélectivité chimique s'avère être une technique utile. De plus, cette technique présente une sélectivité sur les différents états finaux via le choix des seuils d'absorption.

Ce chapitre est basé sur des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X et comprend deux parties importantes:

- Tout d'abord, nous étudions l'état électronique du cérium dans des composés de type $CeCo_{5-x}M_x$ ($M = B, Al, Ga$ et Si) par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils L_{II} et L_{III} de l'élément de terre rare. Nous nous sommes intéressés particulièrement à comprendre les effets de la composition chimique et de l'environnement local sur la valence du cérium dans ces composés.

- Ensuite nous analysons l'influence de l'insertion de l'hydrogène sur la structure électronique du cobalt dans Y_2Co_7 . Les expériences mises en oeuvre sont d'une part la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt et d'autre part, le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (X.M.C.D.) au seuil K du cobalt. Cette dernière technique constitue une sonde à l'échelle atomique des propriétés magnétiques du cobalt.

6.1 Valence intermédiaire du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}M_x$

Dans le modèle standard des éléments de terre rare, leur configuration électronique est $[Xe] 4f^n (5d6s)^3$. Ainsi, un nombre entier n d'électrons $4f$ est localisé autour du noyau contrairement aux électrons $5d$ et $6s$ qui participent à la liaison et se délocalisent pour former la bande de conduction. La plupart des éléments de terre rare présentent un état de valence égale à $3+$ (électrons $5d6s$). Certains éléments de terre rare, tels que le cérium, l'euporium et l'ytterbium forment un cas atypique dans cette famille. Ces lanthanides, dits anormaux, sont caractérisés par la possibilité de présenter des configurations électroniques différentes de $3+$. Cet état électronique mixte est nommé **valence intermédiaire**.

Les composés à base de cérium peuvent aussi être caractérisés par des comportements de type Kondo (ex. $CeAl_2$ [BUS69]) ou de type fermions lourds (ex. $CeAl_3$ [AND75]).

Dans le cas de valence intermédiaire du cérium, un électron $4f$ est partiellement transféré dans la bande de conduction $5d6s$ de l'élément de terre rare. Ce phénomène est dû à la proximité entre l'énergie des électrons $4f$ et l'énergie de Fermi. Les électrons $4f$ sont plus ou moins localisés autour du noyau, ce qui induit une valence intermédiaire de la terre rare.

Les principales observations caractéristiques des systèmes qui se trouvent dans un état de valence intermédiaire sont des anomalies observées dans les paramètres de maille, l'absorption des rayons X, les propriétés de transport, la photoémission ainsi que des instabilités du moment magnétique de l'élément de terre rare.

Notre étude concernant les composés RCo_4Al et RCo_4Ga a révélé des anomalies dans les paramètres de maille (chapitre 2, paragraphe 2.4) ainsi que dans les propriétés magnétiques (chapitre 2, paragraphe 2.5) des composés à base de cérium (la température de Curie et l'aimantation à saturation). La présence de ces anomalies suggère que le cérium dans les composés $CeCo_4Al$ et $CeCo_4Ga$ se trouve dans un état de valence anormal. En conséquence, la problématique majeure des composés à base de cérium est de déterminer l'état électronique de l'élément de terre rare. La structure électronique du cérium dans des composés intermétalliques a été un sujet controversé [ERI88]. Notre motivation est ici de déterminer la valence du cérium dans les composés $CeCo_4Al$, $CeCo_4Ga$ et $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ et de relier cela aux propriétés structurales et magnétiques qui ont été analysées précédemment lors des chapitres 2 et 5, respectivement. Parmi nos objectifs, nous nous sommes focalisés aussi sur l'analyse de l'influence de la composition chimique sur la valence électronique du cérium. En conséquence, nous étudions les compositions suivantes : $CeCo_{5-x}M_x$ ($x = 0, 0,5, 1$ et $M = Al$ et Ga). Enfin, pour étudier les effets de l'environnement local sur la valence du cérium, nous analysons le cas des borures $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$) qui adoptent des structures cristallographiques différentes en fonction de la concentration en bore.

La spectroscopie des rayons X, plus précisément, les mesures aux seuils L_{II} et L_{III} d'éléments de terre rare susceptibles d'avoir une valence intermédiaire constitue un outil précis pour conclure sur l'état de valence des éléments $4f$.

6.1.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Le domaine d'énergie des rayons X correspond à celui des énergies des liaisons des électrons des couches électroniques profondes des atomes. L'absorption des rayons X subit

ainsi une discontinuité à chaque fois que l'énergie atteint une valeur suffisante pour exciter un atome, c'est à dire, éjecter un électron vers un niveau vide. Evidemment, cette énergie d'ionisation est propre à chaque type d'atome [FON94].

L'absorption des rayons X est caractérisée par un coefficient d'absorption propre à chaque échantillon défini par la relation suivante : $\mu = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I}$

où x = épaisseur de l'échantillon, I_0 = intensité incidente et I = intensité transmise.

Généralement, le spectre d'absorption défini par $\log(I_0/I) = f(E)$, peut être décomposé en trois zones comme l'on peut observer sur la figure 6.1.

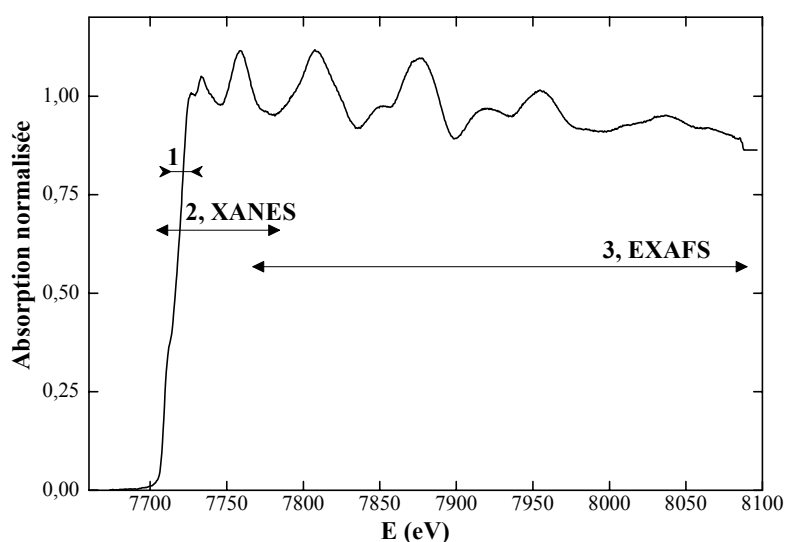


Figure 6.1. Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt métallique. Trois régions numérotées de 1 à 3 peuvent être distinguées.

1. Le seuil d'absorption concerne une région d'une dizaine d'eV qui s'étend de part et d'autre de cette brusque variation. Dans le modèle à un électron, les photons, à l'énergie du seuil, ont juste la bonne énergie pour faire transiter un électron de cœur vers un état vacant d'énergie supérieure. La nomenclature des seuils suit les niveaux du cœur excités : $K(1s)$, $L_I(2s)$, $L_{II}(2p^{1/2})$, $L_{III}(2p^{3/2})$...

2. X.A.N.E.S. (X-ray Absorption Near Edge Structure) est un domaine s'étendant sur quelques 80 à 100 eV au-delà du seuil. Le photoélectron a quitté l'atome avec une énergie

cinétique E_C telle que : $E_C = h\nu - E_0$ où $h\nu$ est l'énergie du photon et E_0 est l'énergie de liaison de l'électron. Dans ce domaine, l'énergie cinétique de l'électron n'est pas suffisamment grande devant l'énergie potentielle de l'atome pour considérer le photoélectron comme libre. Cet électron est fortement diffusé, il peut subir de multiples diffusions par les voisins de l'atome absorbeur. Ainsi, la forme du spectre d'absorption porte l'empreinte de la symétrie de l'environnement local de l'atome absorbeur.

3. E.X.A.F.S. (Extended X-ray Absorption Fine Structure) commence au-delà de 50 à 100 eV du seuil d'absorption et peut s'étendre jusqu'à 1000 eV au-delà du seuil. Les oscillations observées sont attribuées à une interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celle retrodiffusée par les atomes voisins. Contrairement au X.A.N.E.S., la diffusion par les atomes voisins est simple. Le coefficient d'absorption dans la zone E.X.A.F.S. présente des modulations d'amplitude qui sont caractéristiques de l'environnement atomique de l'absorbeur.

6.1.1.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L_{II} et L_{III} d'éléments de terre rare

L'absorption X aux seuils L_{II} et L_{III} d'éléments de terre rare représente une sonde des états électroniques inoccupés $5d6s$. Nous limiterons notre étude au seuil L_{III} de l'élément de terre rare car nos mesures ont montré un très bon accord entre les seuils L_{II} et L_{III} de l'élément de terre rare sondé. Le seuil L_{III} d'un élément de terre rare est caractérisé par une raie intense (raie blanche) correspondant à une transition d'un état $2p^{3/2}$ vers un état $5d6s$ partiellement occupé et dont la densité d'états au niveau Fermi est très grande [RÖH87]. La contribution due à la transition $2p \rightarrow 6s$ est négligeable par rapport à celle de la transition $2p \rightarrow 5d$. La dernière transition a un caractère quasi-atomique, peu sensible à l'environnement chimique : le seuil reste toujours à la même position à 1 eV près. Mais, elle est plus large qu'une raie atomique en raison des interactions existant dans le solide. Dans le cas des éléments de terre rare anormaux, le changement de valence induit un déplacement du seuil de 7 à 10 eV [LAU80]. Cet écart énergétique provient de la variation du nombre d'électrons $4f$ sur l'ion de terre rare. Dans le cas des composés à valence intermédiaire, on observe un seuil constitué de deux raies blanches qui sont attribuées aux deux configurations électroniques différentes. L'intensité relative de ces raies est proportionnelle au taux d'occupation de chaque configuration. En décomposant le spectre en deux raies blanches, l'estimation de l'intensité de

chaque raie peut donc nous informer sur la valence de l'élément de terre rare [RÖH85, BON88].

6.1.1.2 Technique expérimentale

Pour déterminer l'état de valence dans certains composés avec le cérium nous avons effectué des expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X sur l'instrument XAS13 situé sur la ligne 42 de l'anneau de stockage DCI du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE). L'énergie de l'anneau DCI est 1,8 GeV et le courant stocké est de 300 mA. Le dispositif expérimental XAS13 est particulièrement bien adapté à la spectroscopie d'absorption X, la détection pouvant se faire en transmission, fluorescence ou en détection d'électrons [LUR02]. Nous avons utilisé la méthode en transmission. L'expérience consiste dans l'enregistrement des intensités du faisceau incident et du faisceau transmis par l'échantillon. Deux chambres à ionisation d'un côté et de l'autre de l'échantillon détectent les intensités du faisceau X : incident et transmis à travers l'échantillon. Le monochromateur de Si (311) permet l'accès à une bande spectrale de 4 à 30 keV. Ainsi, on accède aux énergies visées pour les seuils d'absorption du cérium : 5723,4 eV pour le seuil L_{III} et 6164,2 eV pour le seuil L_{II} du cérium. La calibration en énergie a été effectuée par une acquisition au seuil K d'une feuille de Cr. Le pas de mesure que nous avons retenu est de 0,3 eV. Les spectres obtenus ont été normalisés à la hauteur du seuil en utilisant le programme CDXAS [MIG95]. Plus des détails sur la procédure expérimentales peuvent être trouvées dans les références [ISN98, ISN99, DUR01].

6.1.1.3 Décomposition numérique des spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} de l'élément de terre rare

Afin de déterminer la valence de l'élément de terre rare, une analyse de la structure du seuil d'absorption L_{III} doit être prise en compte, ainsi que l'estimation de l'intensité de chaque raie blanche. Cette description phénoménologique a été proposée par Röhler [RÖH85]. Chaque raie blanche est décrite comme la convolution de deux fonctions : une fonction arctangente représentant les transitions vers le continuum et une fonction lorentzienne qui représente les transitions de $2p^{3/2} \rightarrow 5d$. Cette description du seuil nécessite de se placer dans l'approximation à un électron : les photons, à l'énergie du seuil, ont juste la bonne énergie pour faire transiter un électron de cœur vers un état vacant d'énergie supérieure.

Un programme de simulation par la méthode des moindres carrés permet d'estimer l'intensité et la largeur de chaque raie. La fonction utilisée pour extraire la valence à partir du spectre d'absorption est :

$$F(E) = B_0 + B_{1E} + S \left\{ \frac{(\Delta E / 2) A_k \sum_{i=0,9} f_i}{(E - (E_k - i\epsilon_k))^2 + (\Delta E / 2)^2} + \frac{(\Delta E / 2) A_l \sum_{i=0,9} f_i}{(E - (E_k - i\epsilon_k))^2 + (\Delta E / 2)^2} + \frac{A_k \epsilon_k}{(A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l)} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{(E - (E_k + \delta))}{\Delta E / 2} \right) \right] + \left(1 - \frac{A_k \epsilon_k}{(A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l)} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{(E - (E_k + \delta))}{\Delta E / 2} \right) \right] \right\}$$

La densité d'état pour chaque seuil est représentée par un ensemble de 10 transitions de largeur ϵ et de probabilités relatives f_i . La forme de la densité d'état est supposée identique pour les deux raies. B_0 et B_1 sont les paramètres du fond continu, S est le facteur d'échelle, E_k et E_l les positions de la première transition de chaque seuil. A_k et A_l représentent les poids relatifs des deux distributions. ΔE représente l'écart entre les sommets des lorentziennes et est un paramètre connu en fonction de chaque type d'atome compris entre 2 et 6 eV suivant les terres rares. Les coefficients f_i n'ont pas de signification réelle mais permettent de pouvoir représenter des formes de raies particulières.

Ainsi, la valence du cérium vaut $3 + \frac{A_k \epsilon_k}{A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l}$ (pour une valence intermédiaire comprise entre 3+ et 4+).

A partir des données expérimentales, on peut calculer le coefficient d'absorption massique de l'échantillon $\mu = \log(I_0/I)$ pour chaque valeur de l'énergie. Le spectre obtenu $\mu(E)$ est ensuite traité par la méthode des moindres carrés en affinant les valeurs B_0 , B , S , ΔE , δ , f_i ($i = 0-9$), E_k , E_l , A_k et A_l .

Un exemple d'affinement par cette méthode est présenté dans la figure 6.2 pour le spectre d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans le composé $CeCo_4Ga$. Les fonctions arctangentes et les fonctions lorentziennes correspondant à cet affinement sont aussi indiquées sur la figure 6.2.

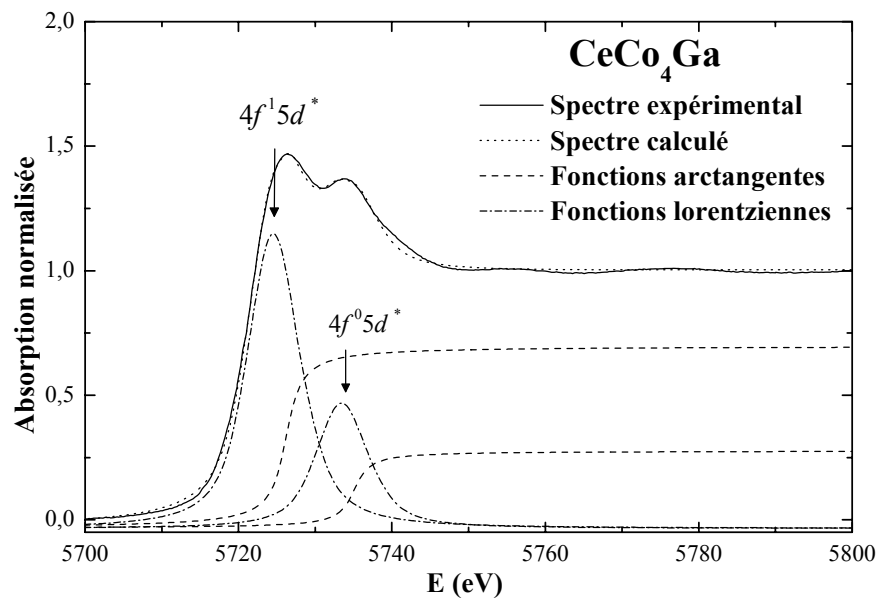


Figure 6.2. Décomposition du spectre expérimental d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans le composé $CeCo_4Ga$. Les configurations électroniques $4f^15d^*$ (la raie à basse énergie) et $4f^05d^*$ (la raie à haute énergie) sont indiquées.

Le spectre d'absorption X montre clairement une structure à deux pics reflétant les configurations électroniques $4f^15d^*$ (raie à ≈ 5725 eV) et $4f^05d^*$ (raie à ≈ 5735 eV). Nous observons un très bon accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

Bien que cette interprétation simplifiée ait été critiquée et bien que le rapport des intensités des deux structures au seuil L_{III} ne soit pas rigoureusement égale au nombre d'occupation $4f$, Malterre a démontré que cette approche phénoménologique donne des informations précieuses sur le mélange de configurations de l'état fondamental [MAL89, MAL91]. Cette technique offre de plus, l'avantage d'être très sensible au faible changement dans la configuration électronique du cérium. La validité de cette approche à partir des seuils d'absorption X [RÖH85, RÖH87] est donc maintenant établie dans le cas du cérium.

6.1.2 Résultats et discussions

Nous avons effectué des mesures d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans les composés $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$), $CeCo_{5-x}M_x$ ($x = 0, 0,5, 1$ et $M = Al$ et Ga) et $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ à température ambiante.

6.1.2.1 Le cas des composés $CeCo_{5-x}M_x$ ($x = 0, 0,5, 1$, $M = Al, Ga$ et Si)

Les résultats des affinements par décomposition de la structure de seuil L_{III} du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}M_x$ ($x = 0, 0,5, 1$ et $M = Al$ et Ga) et $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont répertoriés dans le tableau 6.1.

| Composé | x | M | Valence Ce |
|----------------------|-----|----|------------|
| $CeCo_5$ | 0 | - | 3,325(5) |
| $CeCo_{4,5}Al_{0,5}$ | 0,5 | Al | 3,324(8) |
| $CeCo_4Al$ | 1 | | 3,314(3) |
| $CeCo_{4,5}Ga_{0,5}$ | 0,5 | Ga | 3,316(7) |
| $CeCo_4Ga$ | 1 | | 3,298(4) |
| $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ | 0,5 | Si | 3,325(7) |

Tableau 6.1. Etat de valence du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}M_x$ ($x = 0, 0,5, 1$, $M = Al$ et Ga) et $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$ obtenu par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium.

Les spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium enregistrés pour les composés $CeCo_{5-x}Al_x$ ($x = 0, 0,5, 1$), $CeCo_{5-x}Ga_x$ ($x = 0, 0,5, 1$) et $CeCo_{5-x}Si_x$ ($x = 0$ et $0,5$) sont présentés dans les figures 6.3, 6.4 et 6.5, respectivement.

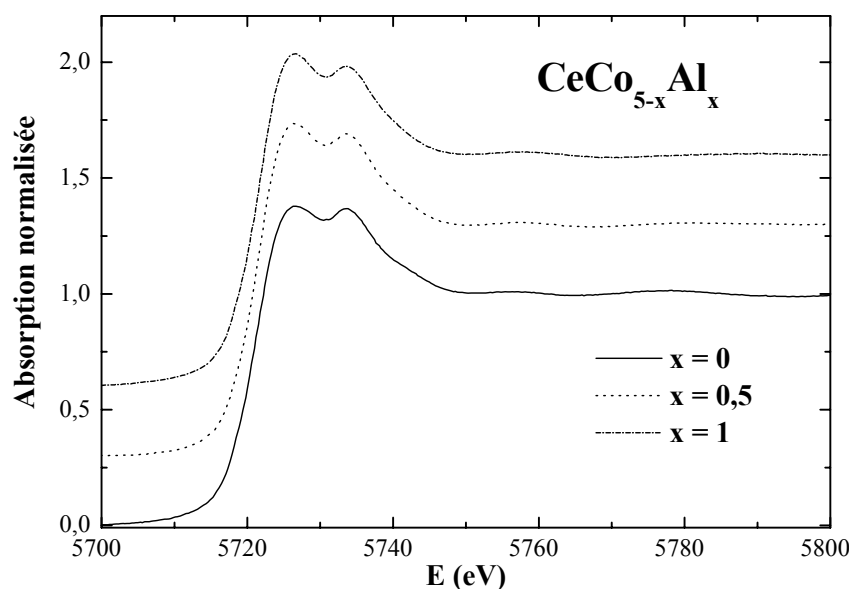


Figure 6.3. Spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}Al_x$ ($x = 0, 0,5, 1$). Les signaux ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

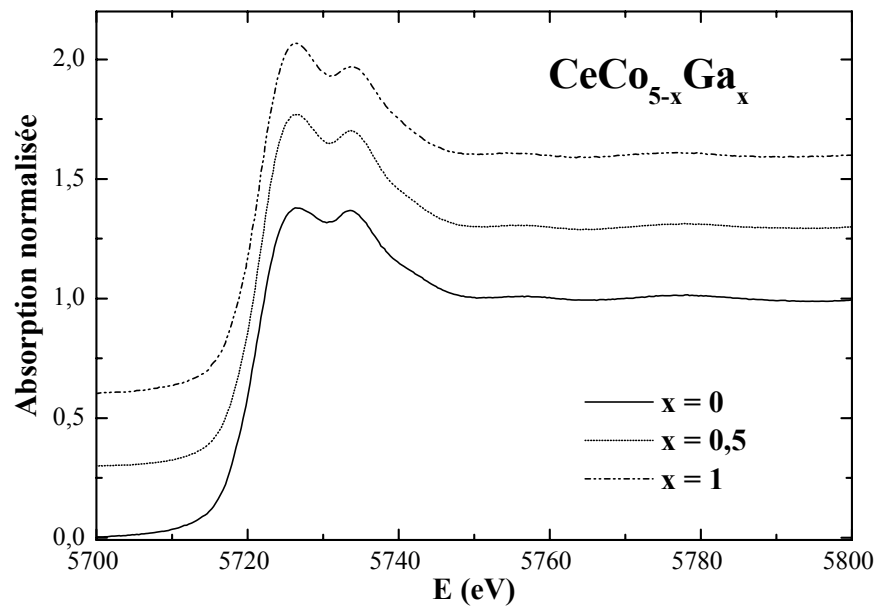


Figure 6.4. Spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}Ga_x$ ($x = 0, 0,5, 1$). Les signaux ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

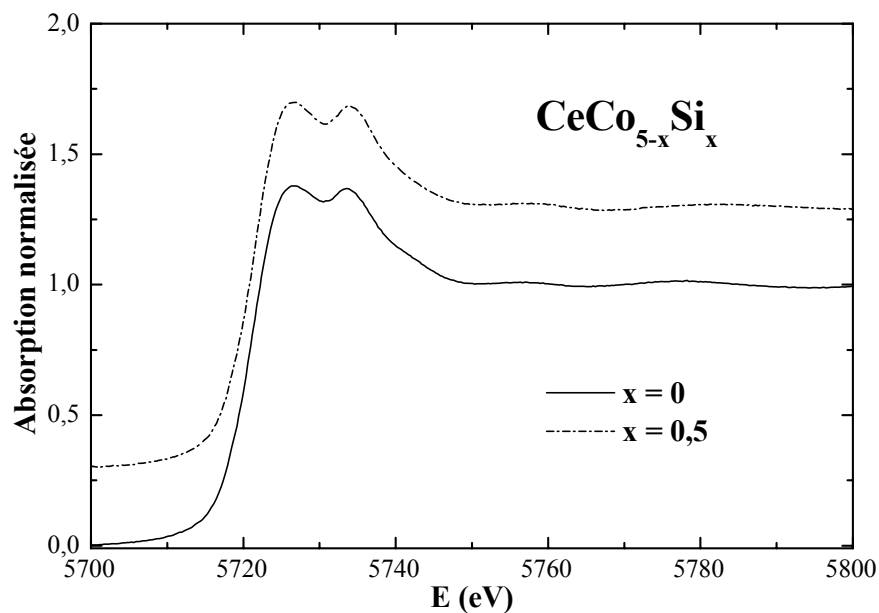


Figure 6.5. Spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans les composés $CeCo_{5-x}Si_x$ ($x = 0$ et $0,5$). Les signaux ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Tous ces spectres montrent une structure à deux raies blanches qui reflètent la coexistence des configurations électroniques $4f^1(5d6s)^3$ et $4f^0(5d6s)^3$ pour les atomes de cérium. Les valeurs des valences de cérium dans ces composés, très proches de 3,3, (tableau 6.1) confirment donc que le cérium se trouve dans un état de valence intermédiaire.

Signalons que le résultat obtenu pour le composé $CeCo_5$ est en très bon accord avec d'autres études antérieures basées sur la même méthode de spectroscopie des rayons X au seuil L_{III} du cérium [CRO84]. Cela valide donc notre méthode de déconvolution du spectre du seuil L_{III} du cérium.

Les intensités des deux pics des spectres des composés $CeCo_{5-x}Al_x$ et $CeCo_{5-x}Ga_x$ (figures 6.3 et 6.4) changent légèrement lors de la substitution d'aluminium ou du gallium au cobalt en fonction de la teneur en élément substituant. En effet, pour $CeCo_5$, les deux pics présentent la même amplitude en revanche, pour les composés substitués ($x \neq 0$), l'intensité du premier pic (≈ 5725 eV) augmente progressivement avec la concentration en élément p (Al et Ga). Cela signifie que la substitution de l'aluminium ou du gallium au cobalt provoque une légère, mais significative, relocalisation des orbitales $4f$ induisant l'augmentation de l'amplitude du canal $4f^15d^*$. Cela a pu être quantifié par les ajustements des spectres d'absorption X et la valence du cérium passe de 3,325 dans $CeCo_5$ à 3,314 et 3,298 pour $CeCo_4Al$ et $CeCo_4Ga$, respectivement. Au contraire, lors de la substitution du silicium au cobalt dans $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$, une évolution similaire entre les amplitudes des deux pics n'est pas observée par rapport à la structure du seuil enregistrée dans le composé $CeCo_5$. Cela traduit des valeurs presque égales de la valence intermédiaire du cérium dans ces phases. Il est remarquable que, dans les composés intermétalliques, la valence du cérium n'excède pas la valeur 3,4. En conséquence, les valeurs d'environ 3,3 observées dans nos composés reflètent une forte hybridation $4f-5d$.

Afin de comparer les effets de la présence d'éléments p , nous avons représenté, dans la figure 6.6, les évolutions de la valence du cérium dans $CeCo_{5-x}Al_x$ et $CeCo_{5-x}Ga_x$ en fonction de la concentration d'élément substituant. La substitution du gallium au cobalt dans $CeCo_5$ induit une relocalisation des orbitales $4f$ plus significative par rapport à celle de l'aluminium. Pourtant, ni l'aluminium ni le gallium ne produisent une relocalisation totale des électrons $4f$, puisque aucun des atomes de cérium n'est trivalent.

En conclusion, le cérium se trouve toujours dans un état de valence intermédiaire, quelles que soient la nature et la concentration de l'élément substituant p, toutefois les orbitales 4f sont davantage localisées dans les composés $CeCo_{5-x}Al_x$ et $CeCo_{5-x}Ga_x$ que pour $CeCo_5$.

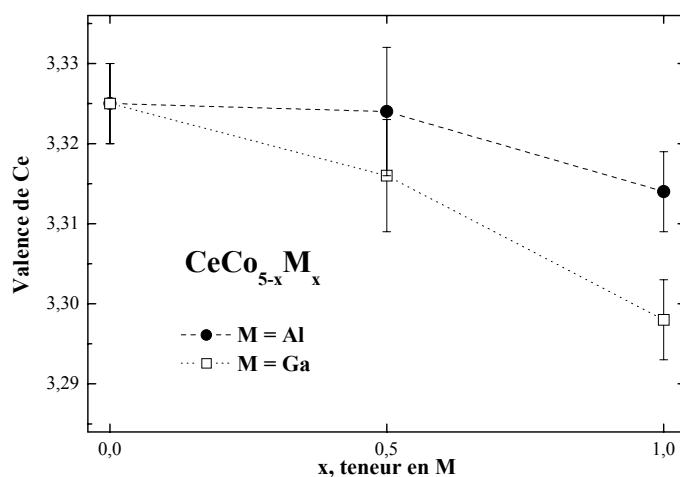


Figure 6.6. Variation de la valence intermédiaire du cérium dans les phases $CeCo_{5-x}Al_x$ et $CeCo_{5-x}Ga_x$ en fonction de la teneur en élément substituant.

- **Anomalies des paramètres de maille**

Deux catégories se distinguent parmi les composés de lanthanides anormaux présentant une valence intermédiaire : la première est caractérisée par la coexistence de deux états de valence différents (par exemple, dans notre cas Ce^{3+} et Ce^{4+}) dans deux sites cristallographiques distincts et la deuxième catégorie est formée par les éléments de terre rare, dont les atomes occupent un site cristallographique unique. Signalons que les lanthanides anormaux ont des rayons ioniques différents en fonction de l'état de valence. Lorsque la valence du cérium évolue au-delà de 3, on observe une modification de la taille de l'élément de terre rare due à l'écrantage du noyau. Cela est responsable des anomalies observées dans les paramètres de maille de $CeCo_4Al$ et $CeCo_4Ga$ par rapport aux composés isotypes à base d'autres terres rares (chapitre 2, paragraphe 2.4).

Nos phases $CeCo_{5-x}Al_x$, $CeCo_{5-x}Ga_x$ et $CeCo_{5-x}Si_x$ cristallisent dans la structure-type $CaCu_5$ qui dispose d'un seul site cristallographique pour l'élément de terre rare. En conséquence, une distribution aléatoire d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , ayant des rayons différents dans

un site cristallographique unique, est à exclure. La valence intermédiaire du cérium peut être attribuée aux fluctuations de la valence du cérium dues aux fortes hybridations entre l'électron $4f$ et la bande de conduction $5d6s$.

En conséquence, les anomalies observées dans la variation des paramètres de maille des composés $CeCo_4Al$ et $CeCo_4Ga$ sont dues à l'état de valence intermédiaire du cérium qui, contrairement aux autres éléments de terre rare, n'est pas trivalent.

- ***Anomalies des propriétés magnétiques***

L'état de valence intermédiaire est aussi caractérisé par certaines anomalies dans les propriétés magnétiques. L'aimantation à saturation et la température de Curie des composés à base de cérium sont fortement réduites par rapport à celles mesurées dans les composés isotopes à base d'autres éléments de terre rare (chapitre 2, paragraphe 2.5).

Le comportement magnétique du cérium dans $CeCo_5$ est un problème très complexe et controversé [NOR90, ERM79, BAR94]. Il a été rapporté que le composé $CeCo_5$ présente une anisotropie magnétocristalline supérieure de 35 % à celle du composé YCo_5 [ERM79]. Les calculs de structure électronique réalisés sur le composé $CeCo_5$ ont démontré que le traitement des états $4f$ du cérium comme des électrons itinérants donne des résultats en bon accord avec les propriétés magnétiques macroscopiques [NOR90]. De plus, il a été suggéré que, bien que le moment de spin $4f$ du cérium soit partiellement annulé par la contribution orbitale, il forme avec le moment de spin $5d$ un moment magnétique total non-négligeable de l'élément de terre rare. Les calculs de structure électronique ont aussi mis en évidence un alignement antiparallèle entre le moment magnétique du cérium et celui du cobalt. Cela peut donc expliquer l'aimantation à saturation faible de ce composé. Des résultats similaires ont été obtenus pour le composé $CeFe_2$ par des calculs de structure électronique [ERI88].

Nous avons vu que le cérium dans nos composés reste dans un état de valence intermédiaire ce qui implique que le cérium n'est pas porteur de moment magnétique localisé. Les mesures de ***diffraction des neutrons*** sur les composés $CeCo_4Ga$ et $CeCo_4Al$ réalisées sur les instruments D1A et D1B de l'ILL peuvent nous informer sur l'état magnétique du cérium dans ces phases. Nos affinements de données de diffraction des neutrons ont mis en évidence l'absence de magnétisme localisé du cérium. La spectroscopie d'absorption X confirme ainsi nos mesures de diffraction neutronique réalisées sur les phases $CeCo_4Ga$ et $CeCo_4Al$.

Un exemple de diagramme de diffraction neutronique est présenté dans la figure 6.7. Les résultats des analyses neutroniques sont répertoriés dans le tableau 6.2.

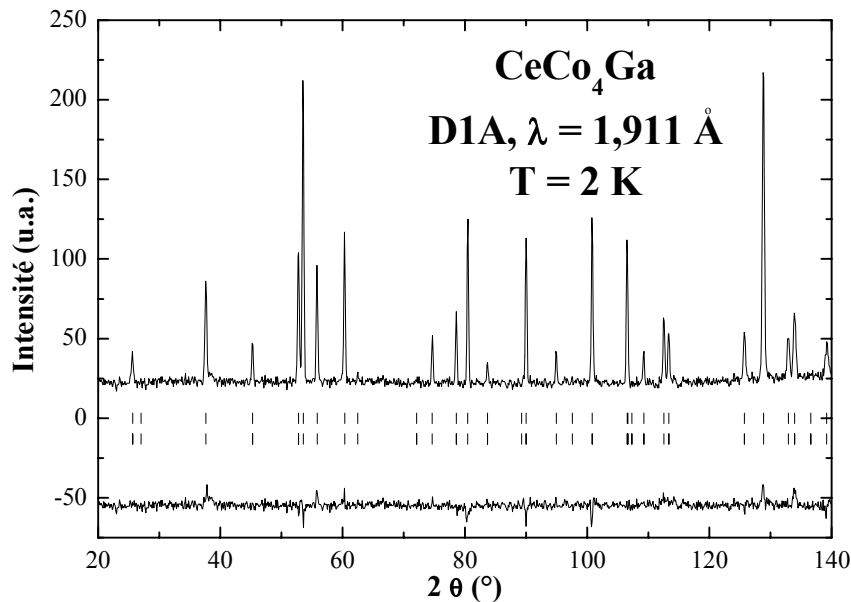


Figure 6.7. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 2 K pour le composé $CeCo_4Ga$. La série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaire. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

| | $CeCo_4Ga$ | | $CeCo_4Al$ | |
|------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| T (K) | 2 | 300 | 2 | 300 |
| λ (Å) | 1,91 | 1,28 | 2,52 | 1,28 |
| Instrument | D1A | D1A | D1B | D1B |
| a (Å) | 4,957(1) | 4,993(1) | 4,951(2) | 4,963(1) |
| c (Å) | 4,077(1) | 4,050(2) | 4,089(2) | 4,089(1) |
| $\mu_{Co\ 2c}$ (μ_B) | 0,4(1) | 0,6(1) | 0,5(1) | 0,4(1) |
| $\mu_{Co\ 3g}$ (μ_B) | 1,1(1) | 0,1(1) | 0,7(1) | 0,1(1) |
| Dir. Facile Aimantation | axe c | | axe c | |
| χ^2 ; R_{Bragg} (%) | 2,4 ; 9,1 | 26,3 ; 20,8 | 17 ; 8,5 | 22,2 ; 12,2 |
| R_{mag} (%) ; R_{wp} (%) | 9,6 ; 19,6 | 42,2 ; 22,0 | 11,7 ; 10,0 | 13,7 ; 16,7 |

Tableau 6.2. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à $T = 2$ et 300 K pour $CeCo_4Al$ et $CeCo_4Ga$.

Le cérium ne porte pas de moment magnétique localisé significatif dans ce type de composés. Les moments magnétiques du cobalt sont fortement diminués par rapport aux valeurs observées dans les composés RCo₄Al et RCo₄Ga à base d'autres éléments de terre rare (chapitre 2) confirmant ainsi les mesures d'aimantation macroscopiques. De plus, le moment magnétique du cobalt à 300 K est très faible puisque la température de Curie de ces composés est très proche de 300 K. La direction de facile aimantation suit l'axe c de la structure hexagonale dans tout l'intervalle d'ordre magnétique.

En conclusion, l'état de valence intermédiaire du cérium dans les composés CeCo₄Ga et CeCo₄Al est responsable des anomalies observées dans les propriétés magnétiques macroscopiques, telles que la faiblesse de l'aimantation à saturation et de la température de Curie par rapport à celles des composés à base d'autres éléments de terre rare.

6.1.2.2 Le cas des composés Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} (n = 0, 1, 2, 3, ∞)

Les résultats des affinements des spectres d'absorption X au seuil L_{III} du cérium dans les composés Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} (n = 0, 1, 2, 3, ∞) sont répertoriés dans le tableau 6.3.

| Composé | n | Valence Ce |
|---|---|------------|
| CeCo₅ | 0 | 3,325(5) |
| CeCo₄B | 1 | 3,319(5) |
| Ce₃Co₁₁B₄ | 2 | 3,310(5) |
| Ce₂Co₇B₃ | 3 | 3,309(5) |
| CeCo₃B₂ | ∞ | 3,304(7) |

Tableau 6.3. Valeurs de la valence du cérium dans les phases Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} (n = 0, 1, 2, 3, ∞) obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Les spectres d'absorption X au seuil L_{III} du cérium dans la série Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} (n = 0, 1, 2, 3, ∞), présentés dans la figure 6.8, montrent une structure à deux raies blanches qui reflète la coexistence des configurations électroniques 4f¹5d* et 4f⁰5d* pour les atomes du cérium. Les spectres d'absorption X enregistrés à température ambiante confirment que les atomes du cérium se trouvent dans un état de valence intermédiaire.

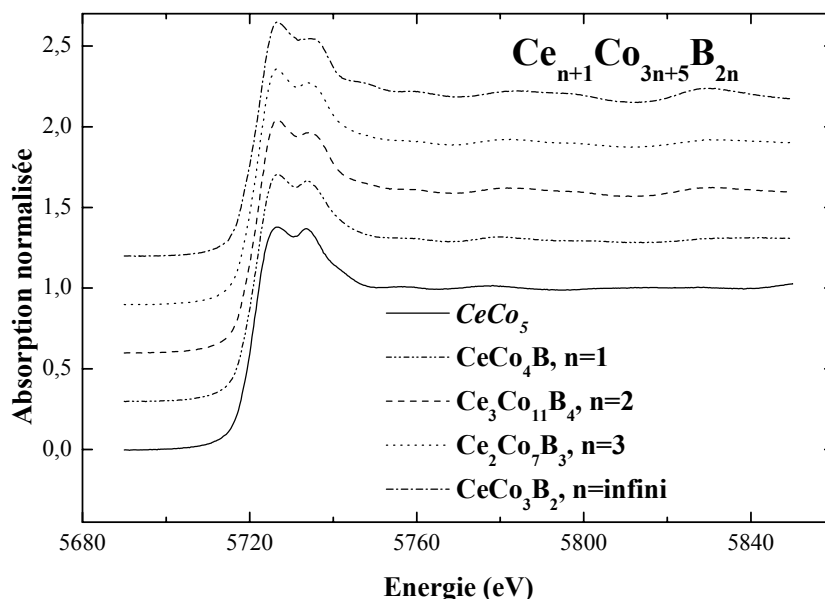


Figure 6.8. Spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium dans la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$). Les signaux enregistrés ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

La substitution progressive du bore au cobalt dans $CeCo_5$ révèle un effet modéré sur la valeur de la valence du cérium qui reste autour de 3,3 (tableau 6.3). Cela confirme que le cérium reste toujours dans un état de valence intermédiaire. En effet, pour $CeCo_5$ les deux pics présentent approximativement la même amplitude, au contraire, pour les borures, l'intensité du premier pic (le canal $4f^{15}d^*$) augmente progressivement avec la concentration en bore. Cela est en très bon accord avec nos résultats antérieurs concernant la substitution d'autres éléments p au cobalt, tels que Al et Ga. La substitution du bore au cobalt provoque donc une légère relocalisation des orbitales $4f$ induisant cette augmentation de l'amplitude du canal $4f^{15}d^*$. Cette conclusion a été évaluée par les ajustements des spectres d'absorption X : la valence du cérium passe de 3,325 dans $CeCo_5$ à 3,304 dans $CeCo_3B_2$.

La figure 6.9 présente l'évolution de la valence du cérium dans la série des borures $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$), autrement décrite par la formule $CeCo_{5-x}B_x$ (pour les détails concernant l'équivalence des deux descriptions, voir chapitre 4).

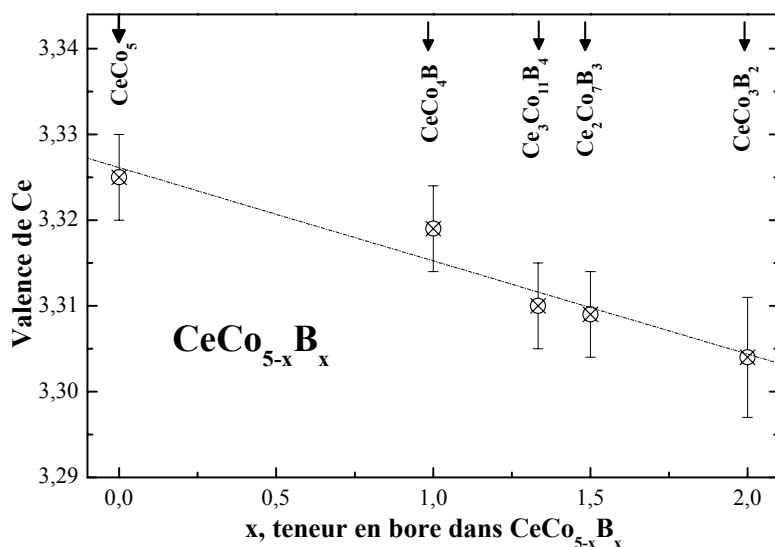


Figure 6.9. Evolution de la valence du cérium dans la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$) déterminée par spectroscopie d'absorption X au seuil L_{III} du cérium. La ligne pointillée représente un guide pour les yeux.

L'extrême sensibilité de la spectroscopie d'absorption X à l'état électronique du cérium a permis de montrer que l'augmentation de la concentration en bore dans la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ conduit à une relocalisation progressive des électrons 4f, bien que les atomes du cérium restent toujours dans un état de valence intermédiaire.

Lors du chapitre 4, nous avons déjà eu l'occasion de rappeler la formation des surstructures cristallographiques dans les phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$) en fonction de la concentration en bore. Cela est dû à l'occupation exclusive du bore dans le site 2c de la structure $CaCu_5$. Les surstructures ainsi formées disposent de plusieurs types de positions cristallographiques pour l'élément de terre rare. En conséquence, une grande diversité des sites cristallographiques pour le cérium est disponible dans cette famille de composés. La nature des environnements atomiques du cérium est rappelée dans le tableau 6.4. En analysant l'environnement atomique des différentes positions du cérium, nous avons calculé la valence des atomes du cérium occupant différents sites cristallographiques. Pour ce faire, nous avons utilisé deux résultats structuraux indiqués dans le tableau par ¹ et ² :

1. Le site Ce(1a) dans les surstructures présente un proche environnement atomique semblable à celui de la position Ce(1a) dans $CeCo_5$. En conséquence, l'hypothèse que les atomes de cérium situés dans le site Ce(1a) présentent une valence égale à celle du cérium

dans $CeCo_5$ semble raisonnable. En raison de l'importante distance inter-atomique Ce(1a)-B (environ 4,5 Å) les atomes de bore n'appartiennent pas au proche environnement des atomes situés dans les sites Ce(1a).

2. En ce qui concerne la surstructure avec $n = 3$, le site Ce(1b) présente un environnement atomique proche identique à celui de la position Ce(1a) dans la phase $CeCo_3B_2$. Nous avons donc considéré que les atomes de cérium occupant le site Ce(1b) de la phase $Ce_2Co_7B_3$ présentent la même valence intermédiaire que les atomes de cérium dans $CeCo_3B_2$.

| Structure | n | Nombre sites de Ce | Sites de Ce | Atomes proches voisins de Ce | | | Valence Ce |
|------------------|----------|--------------------|-------------|---|-------|---------------|-------------------|
| | | | | Co | B | Ce | |
| $CeCo_5$ | 0 | 1 | 1a | 6(2c) + 12(3g) | 0 | 2(1a) | 3,32 |
| $CeCo_4B$ | 1 | 2 | 1a | 6(2c) + 12(6i ₁) | - | 2(1b) | 3,32 ¹ |
| | | | 1b | 12(6i ₁) | 6(2d) | 2(1a) | 3,31 |
| $Ce_3Co_{11}B_4$ | 2 | 2 | 1a | 6(2c) + 12(6i ₁) | - | 2(2e) | 3,32 ¹ |
| | | | 2e | 6(6i ₁) + 6(3g) | 6(4h) | 1(2e) + 1(1a) | 3,30 |
| $Ce_2Co_7B_3$ | 3 | 3 | 1a | 6(2c) + 12(6i ₁) | - | 2(2e) | 3,32 ¹ |
| | | | 2e | 6(6i ₁) + 6(6i ₂) | 6(4h) | 1(1a) + 1(1b) | 3,30 |
| | | | 1b | 12(6i ₁) | 6(2d) | 2(2e) | 3,30 ² |
| $CeCo_3B_2$ | ∞ | 1 | 1a | 12(3g) | 6(2c) | 2(1a) | 3,30 ² |

Tableau 6.4. Nature de l'environnement atomique de Ce dans les structures de la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$) et valence d'atomes de Ce calculée selon les hypothèses : les atomes de Ce situés dans le site Ce(1a) présentent la même valence que les atomes de Ce dans $CeCo_5$ (¹) et les atomes de Ce situés dans le site Ce(1b) de la surstructure avec $n = 3$ ont la même valence que les atomes de Ce dans $CeCo_3B_2$ (²).

La configuration électronique mixte du cérium dans la phase $CeCo_3B_2$ ($n = \infty$), qui possède un seul site pour la terre rare, est attribuée aux fluctuations de la valence du cérium dues aux fortes hybridations entre l'électron 4f et la bande de conduction 5d6s.

Signalons que certains sites de cérium se trouvent dans un environnement riche en bore, ainsi, l'hybridation avec les électrons p du bore peut influencer l'état de valence du cérium. Effectivement, en analysant les environnements atomiques des différents atomes de cérium dans les surstructures $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, les deux hypothèses adoptées semblent raisonnables. D'après nos calculs, les atomes du cérium, dont le proche environnement atomique est riche en bore, présentent l'état de valence intermédiaire le plus faible ($\approx 3,30$).

En conséquence, la présence du bore dans l'environnement du cérium conduit à une modification sensible de l'état électronique du cérium. La forte affinité chimique entre ces éléments conduit à une liaison Ce-B, qui est sans doute à l'origine de la relocalisation progressive des orbitales $4f$ du cérium.

En conclusion, tout d'abord, nous avons mis en évidence une légère évolution vers un état trivalent du cérium avec l'augmentation de la concentration en bore dans la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$). Ensuite, les analyses structurales de l'environnement atomique des différentes positions cristallographiques du cérium ont montré les effets importants des liaisons Ce-B et de la présence du bore dans le proche voisinage de l'élément de terre rare sur la valence intermédiaire du cérium dans cette famille des composés. Cependant, quelle que soit la concentration en bore, le cérium présente un état de valence intermédiaire caractéristique d'une forte hybridation entre les électrons $4f$ d'une part, et la bande de conduction $5d6s$, d'autre part.

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X démontrent que le cérium dans la série $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \infty$) se trouve dans un état de valence intermédiaire. Cela indique que le cérium n'est pas porteur d'un moment magnétique localisé.

Les composés $Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ présentent une maille cristalline plus faible que celle du composé $CeCo_5$ à l'inverse des phases $CeCo_4Ga$ et $CeCo_4Al$ qui ont une maille supérieure à celle du composé $CeCo_5$. Cependant, toutes ces substitutions d'éléments p au cobalt dans $CeCo_5$ conduisent à une légère évolution vers un état trivalent du cérium. Nous pouvons donc exclure un effet stérique, c'est plutôt la présence de liaison Ce-élément p qui est le moteur de la légère relocalisation des orbitales $4f$ du cérium.

6.2 Etude de l'hydrure $Y_2Co_7H_6$

L'insertion de l'hydrogène dans les composés intermétalliques peut induire d'importantes modifications des propriétés physiques. Notre étude se concentre sur les changements structuraux et magnétiques résultant de l'insertion de l'hydrogène dans le composé Y_2Co_7 . De nombreuses études ont été menées sur les hydrures à base d'yttrium et de cobalt de type $Y_2Co_7H_x$ et YCo_3H_x [BAR83, YAM85a, YAM85b, AND86].

Afin de caractériser les propriétés structurales et magnétiques de l'hydrure étudié, $Y_2Co_7H_6$, nous avons eu recours à la diffraction des neutrons à haute résolution, aux mesures magnétiques macroscopiques ainsi qu'à la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette dernière technique possède une sélectivité chimique et donc est susceptible de sonder les propriétés électroniques des différents éléments impliqués. Le développement de la spectroscopie d'absorption des rayons X polarisés, en particulier, du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X, permet désormais de disposer d'une sonde à l'échelle atomique des propriétés magnétiques des éléments examinés.

6.2.1 *Rappels préliminaires*

6.2.1.1 Les composés de type R_2Co_7

Les composés intermétalliques R_2Co_7 cristallisent soit dans une structure rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (le groupe d'espace $R\bar{3}m$), soit dans une structure hexagonale de type Ce_2Ni_7 (le groupe d'espace $P6_3/mmc$). Les composés à base d'éléments de terre rare légers adoptent la structure hexagonale de type Ce_2Ni_7 . Par contre, les composés avec des éléments de terre rare lourds ou de l'yttrium cristallisent dans la structure rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (voir la figure 6.10). Les réactions peritectiques complexes qui interviennent dans la métallurgie de ces composés conduisent à une très difficile obtention d'échantillons monophasés et/ou des monocristaux.

La structure cristallographique de R_2Co_7 peut être décrite par un empilement de blocs hexagonaux de type RCO_5 et de blocs cubiques de type RCO_2 selon l'axe hexagonal commun [LEM66]. Les atomes R occupent 2 positions non-équivalentes et les atomes Co occupent 5 sites différents de la structure R_2Co_7 .

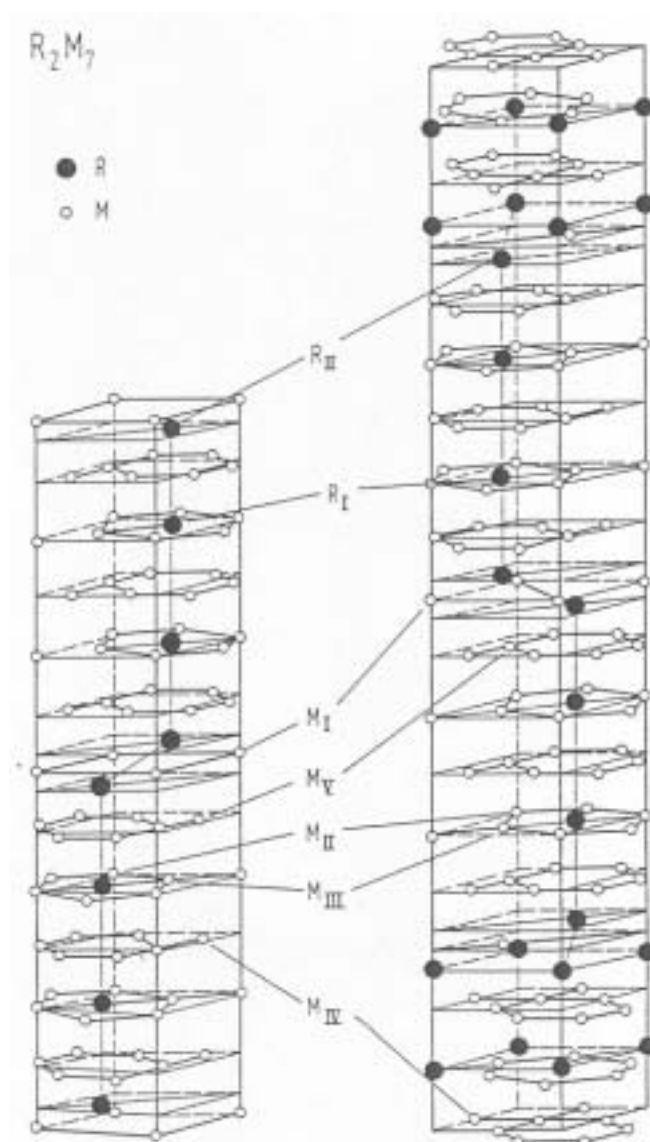


Figure 6.10. Les structures cristallographiques de type Ce_2Ni_7 (à gauche) et Gd_2Co_7 (à droite) des composés R_2Co_7 .

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques du composé Y_2Co_7 cristallisant dans la structure rhomboédrique de type Gd_2Co_7 . Seuls, les atomes de cobalt présentent un moment magnétique localisé dans ce composé. Y_2Co_7 est un ferromagnétique dont la direction de facile aimantation suit l'axe c de la structure Gd_2Co_7 décrite dans des axes hexagonaux dans tout l'intervalle d'ordre magnétique [AND95].

6.2.1.2 Les hydrures $Y_2Co_7H_x$

Le diagramme de pression - concentration - température des hydrures $Y_2Co_7H_x$ présente trois phases différentes [AND95]. Il a été rapporté que les hydrures $Y_2Co_7H_x$ montrent un

comportement magnétique cyclique entre des états ferromagnétique \leftrightarrow paramagnétique en fonction de la concentration de l'hydrogène inséré [YAM85a].

La phase α ($x \leq 0,2$) est une solution solide désordonnée de l'hydrogène dans Y_2Co_7 . La structure cristallographique est conservée et seuls, les paramètres de maille sont faiblement augmentés.

La phase β ($1,5 \leq x \leq 3,0$) garde la même symétrie rhomboédrique que la phase Y_2Co_7 . En revanche, la structure magnétique présente deux modifications : β' ($1,5 \leq x \leq 2,2$) et β'' ($2,2 \leq x \leq 3,0$) d'après Yamaguchi *et. al.* [YAM85b]. La phase β' est un paramagnétique de type Pauli contrairement à la phase β'' qui présente un ordre ferromagnétique [YAM85b]. L'oscillation du comportement magnétique en fonction de la quantité d'hydrogène insérée est dénommée **anomalie β** . Les expériences de diffraction des neutrons ont montré que les atomes d'hydrogène dans les phases β de l'hydrure YCo_3H_x occupent préférentiellement les positions interstitielles des blocs cubiques [BEN89, YAM95]. Il a été suggéré que cette occupation préférentielle est gouvernée par l'importante affinité chimique entre l'yttrium et l'hydrogène [VAJ95]. En raison de la forte similitude entre les structures cristallographiques des phases β de YCo_3H_x et $Y_2Co_7H_x$, une préférence de l'hydrogène pour les mêmes sites interstitiels des blocs cubiques est attendue dans les phases β $Y_2Co_7H_x$. Dans ces dernières phases, le paramètre de maille c augmente constamment alors que, le paramètre a présente une valeur proche de celui de la phase Y_2Co_7 , selon Andreyev *et. al.* [AND85]. L'augmentation du paramètre c avec la concentration en hydrogène est en accord avec le remplissage préférentiel des sites interstitiels des blocs cubiques de la structure Y_2Co_7 [AND85].

La phase γ correspond à une concentration d'hydrogène de $6,0 \leq x \leq 6,7$. A l'aide des mesures magnétoélastiques réalisées sur des pseudo-monocristaux d'hydrure $Y_2Co_7H_{6,7}$, une large distorsion orthorhombique a été mise en évidence [AND85]. Rappelons que la structure du composé Y_2Co_7 est décrite comme un empilement de blocs hexagonaux de type RCO_5 et de blocs cubiques RCO_2 selon l'axe hexagonal commun. Signalons que l'insertion de l'hydrogène dans certaines phases hexagonales de type RCO_5 provoque aussi une déformation orthorhombique de la structure cristalline [KUI74]. En conséquence, la déformation orthorhombique observée lors de l'insertion de l'hydrogène est probablement due au remplissage partiel des sites interstitiels des blocs hexagonaux de type RCO_5 . Le remplissage de ces derniers intervient après l'occupation totale des sites interstitiels des blocs cubiques de

type RCo₂ [AND85, AND86]. Une transition de type métamagnétique, accompagnée d'une hystérésis, est observée dans les courbes d'aimantation de l'hydrure Y₂Co₇H₆ [BAR83]. Quant à l'ordre magnétique de la phase γ et à la nature de cette transition métamagnétique plusieurs hypothèses ont été formulées. Yamaguchi *et al.* ont utilisé le modèle du métamagnétisme d'électrons itinérants proposé par Wohlfarth et Rodes [WOH62] pour analyser les mesures d'aimantation en haut champ magnétique [YAM85a, YAM85b]. Bartashevich *et al.* ont expliqué ce comportement métamagnétique par une transition d'un ordre antiferromagnétique à un état ferromagnétique, en s'appuyant sur des mesures magnétiques et magnétoélastiques réalisées sur des pseudo-monocristaux d'hydrure Y₂Co₇H₆ [BAR83]. Un comportement magnétique similaire a été observé dans les hydrures γ de type YCo₃H_x [YAM85b]. Signalons que l'alignement magnétique et la transition métamagnétique des phases γ de YCo₃H_x et Y₂Co₇H_x restent un problème encore controversé.

Nous analysons dans cette étude, d'une part la distorsion structurale orthorhombique de l'hydrure Y₂Co₇H₆ et d'autre part, les caractéristiques magnétiques et la nature de la transition métamagnétique rencontrée dans cette hydrure. Afin de caractériser les propriétés structurales et magnétiques de Y₂Co₇H₆, nous avons eu recours aux mesures magnétiques macroscopiques, à la diffraction des rayons X et des neutrons, à la spectroscopie d'absorption X et au dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt.

6.2.2 Déformation structurale dans Y₂Co₇H₆

La déformation orthorhombique de la structure cristallographique de la phase γ étudiée, Y₂Co₇D₆, a été mise en évidence lors des expériences de *diffraction des neutrons* sur poudre réalisées sur l'instrument à haute-résolution D2B de l'ILL.

Nous avons aussi effectué des expériences de diffraction neutronique sur le composé Y₂Co₇, adoptant une structure rhomboédrique. Dans la suite, nous utilisons la description de la structure rhomboédrique dans la maille triple hexagonale. Les résultats d'analyse de Rietveld sont donnés dans le tableau 6.5. Ces résultats sont en excellent accord avec les études menées antérieurement par Tasset [TAS75].

| | | |
|--|------------------|-------------------|
| T (K) | 5 | 300 |
| λ (Å) | 1,59 | 2,42 |
| a (Å)* | 4,999(1) | 5,055(1) |
| c (Å)* | 36,181(1) | 36,184(1) |
| $\mu_{Co\ 3b}$ (μ_B) | 1,7(1) | 1,6(1) |
| $\mu_{Co\ 6c}$ (μ_B) | 1,7(1) | 1,7(1) |
| $\mu_{Co\ 6e}$ (μ_B) | 1,7(1) | 1,7(1) |
| $\mu_{Co\ 9e}$ (μ_B) | 1,9(1) | 1,6(1) |
| $\mu_{Co\ 18h}$ (μ_B) | 1,2(1) | 1,1(1) |
| Dir. Facile Aimantation | axe c | axe c |
| χ^2 | 3,6 | 1,6 |
| R_{Bragg} (%); R_{mag} (%); R_{wp} (%) | 12,3 ; 7,4 ; 5,4 | 14,1 ; 13,1 ; 9,3 |

Tableau 6.5. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs de confiance obtenus par affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à 5 et 300 K du composé Y_2Co_7 . Le signe * indique que la structure rhomboédrique est décrite dans les axes hexagonaux.

Tous les pics de Bragg du diagramme de diffraction neutronique du composé Y_2Co_7 ont été indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, comme le démontre la figure 6.11.

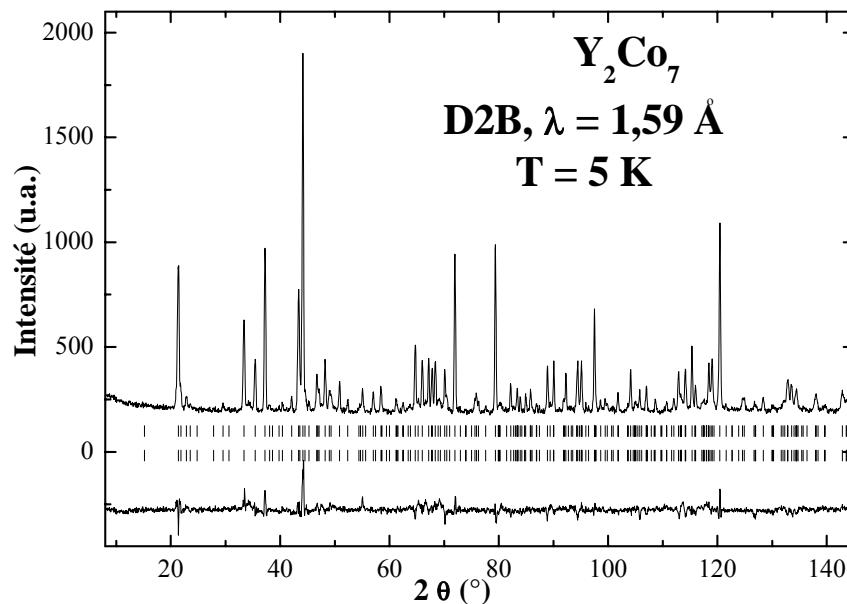


Figure 6.11. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 5 K pour le composé Y_2Co_7 . Les séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction

nucléaire et magnétique. La différence entre les intensités observées et les intensités calculées lors de l'affinement est tracée en bas de la figure.

Afin d'effectuer la diffraction neutronique sur l'hydrure nous avons inséré du deutérium dans le composé Y_2Co_7 . En effet, l'hydrogène présente un facteur de diffusion neutronique incohérent trop élevé, ce qui induira un bruit de fond important dans les diagrammes de diffraction neutronique. C'est pourquoi le deutérium, qui présente un facteur de diffusion incohérent moins élevé, lui sera préféré.

Le diagramme de diffraction des neutrons de l'hydrure $Y_2Co_7D_6$ est présenté dans la figure 6.12. Nous observons une nette modification du diagramme de diffraction neutronique après l'insertion de l'hydrogène. Tous les pics de diffraction observés dans ce dernier diagramme peuvent être indexés selon une symétrie orthorhombique.

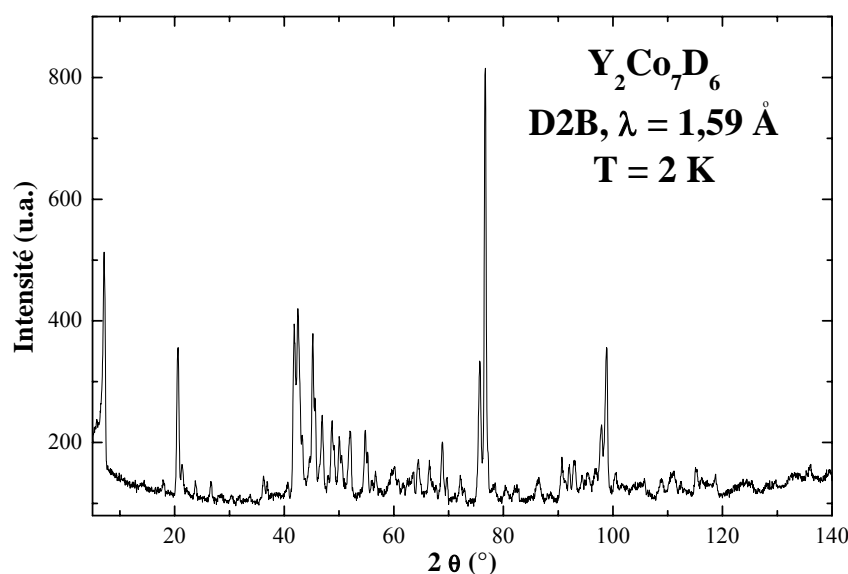


Figure 6.12. Diagramme de diffraction des neutrons mesuré à 2 K pour $Y_2Co_7D_6$.

Afin d'indexer le premier pic de diffraction correspondant à $2\theta = 7,11^\circ$ (dans la figure 6.12) nous avons retenu, parmi tous les groupes d'espace de symétrie orthorhombique, ceux qui ne présentent pas de condition d'extinction pour les réflexions $(0\ 0\ l)$ par exemple, Pmmm, Cmmm etc. [INT96]. Les paramètres de maille des phases Y_2Co_7 et $Y_2Co_7D_6$ ainsi que, le paramètre de distorsion orthorhombique lors de l'insertion de l'hydrogène ($b/a\sqrt{3}$) sont présentés dans le tableau 6.6.

| Phase | Structure | $a(\text{Å})$ | $b(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | $b/a\sqrt{3}$ |
|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Y_2Co_7 | rhomboédrique | 5,002(1) | 5,055(1) | 36,184(2) | -- |
| $Y_2Co_7D_6^*$ | orthorhombique | 5,197(2) | 8,913(2) | 37,929(1) | 0,980 < 1 |

Tableau 6.6. Paramètres de maille des phases Y_2Co_7 et $Y_2Co_7D_6$ et paramètre de distorsion orthorhombique ($b/a\sqrt{3}$). Les paramètres de mailles de $Y_2Co_7D_6$ sont déterminés lors des analyses des diagrammes de diffraction des neutrons effectuées à 2 K (*).

Les paramètres de maille a et c augmentent après l'insertion de l'hydrogène. Le paramètre c présente un renforcement plus important que celui du paramètre a . L'insertion de l'hydrogène induit donc une augmentation anisotrope du volume de la maille cristalline de la phase Y_2Co_7 . La déformation orthorhombique, lors de l'hydruration, est due à une modification dans le plan de base de la structure rhomboédrique de Y_2Co_7 décrite en utilisant des axes hexagonaux. Le paramètre de distorsion ($b/a\sqrt{3}$) caractérise la déformation relative dans le plan de base de la maille cristalline orthorhombique par rapport à celle rhomboédrique. En absence de distorsion, ce paramètre est égal à 1. Lorsque nous sommes en présence d'une distorsion, le paramètre $b/a\sqrt{3}$ est différent de 1. Dans notre cas, il est inférieur à 1, ce qui indique une expansion plus grande de la maille cristalline selon la direction $[100]$ (voir figure 6.13).

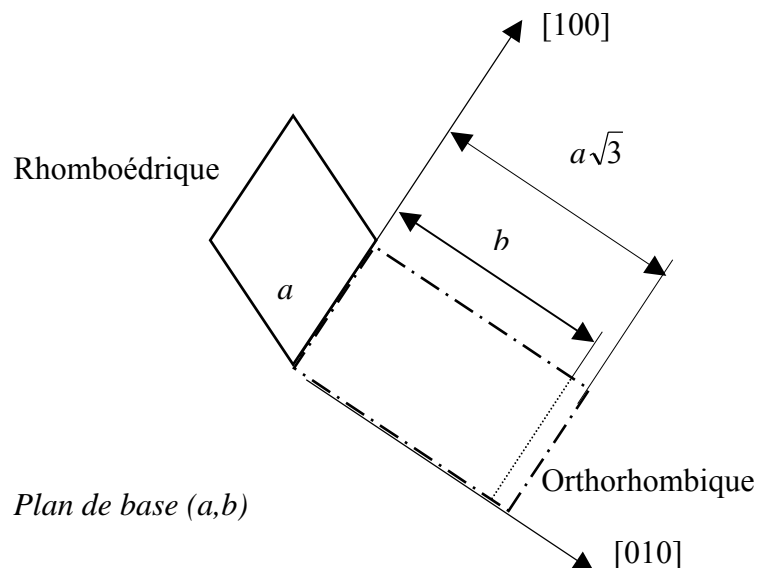


Figure 6.13. Illustration schématique de la déformation structurale orthorhombique d'un système rhomboédrique. Lorsque $b/a\sqrt{3} < 1$, il se produit une expansion de la maille selon la direction $[100]$.

Une expansion similaire de la maille lors de l'hydruration a été observée dans les phases hexagonales RCO_5 [KUI74]. Cela peut indiquer que le remplissage des sites interstitiels des blocs hexagonaux est à l'origine de la déformation orthorhombique dans $Y_2Co_7D_6$.

Ces analyses ont été menées grâce aux expériences de diffraction des neutrons sur $Y_2Co_7D_6$. Nos mesures de diffraction des rayons X ne permettent pas la détermination de la déformation structurale orthorhombique lors de l'insertion de l'hydrogène. Les principales difficultés sont liées à la fluorescence du cobalt, car le diffractomètre des rayons X D8 utilise la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre : $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La figure 6.14 présente un exemple de diagramme de diffraction des rayons X enregistré à température ambiante sur l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. Même avec une sélection en énergie du faisceau des rayons X, le bruit de fond dû à la fluorescence du cobalt est considérable. Les expériences de diffraction X ne nous permettent donc pas de mettre en évidence la déformation orthorhombique dans l'hydrure étudiée.

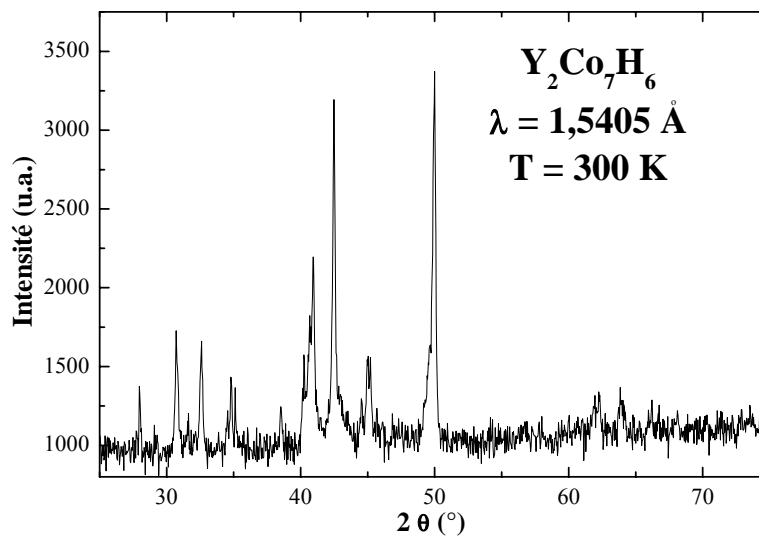


Figure 6.14. Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ à température ambiante.

Compte tenu du grand volume de la maille et de l'abaissement de symétrie (rhomboédrique \rightarrow orthorhombique), il n'a pas été possible de déterminer la structure complète de $Y_2Co_7D_6$. La détermination exacte de la nouvelle structure orthorhombique de l'hydrure $Y_2Co_7D_6$, qui comprend la localisation de l'hydrogène dans cette structure reste à accomplir. Pour résoudre cette difficulté, il semble nécessaire de recueillir un diagramme de diffraction des rayons X à très haute résolution à partir d'une source synchrotron. Ceci

permettra la localisation des atomes lourds, dans un premier temps. Cette étude structurale devrait être menée prochainement à l'ESRF. Nous pourrions ensuite, utiliser ces résultats pour déduire les positions interstitielles occupées par l'hydrogène dans le réseau à partir de nos diagrammes de diffraction neutronique.

6.2.3 Transition métamagnétique dans $Y_2Co_7H_6$

6.2.3.1 Mesures magnétiques macroscopiques

Les isothermes d'aimantation réalisées à différentes températures sur l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ présentent des discontinuités en fonction du champ magnétique appliqué. Cela traduit l'existence d'une transition métamagnétique. La figure 6.15 présente les courbes d'aimantation enregistrées à 4 et 300 K pour $Y_2Co_7H_6$.

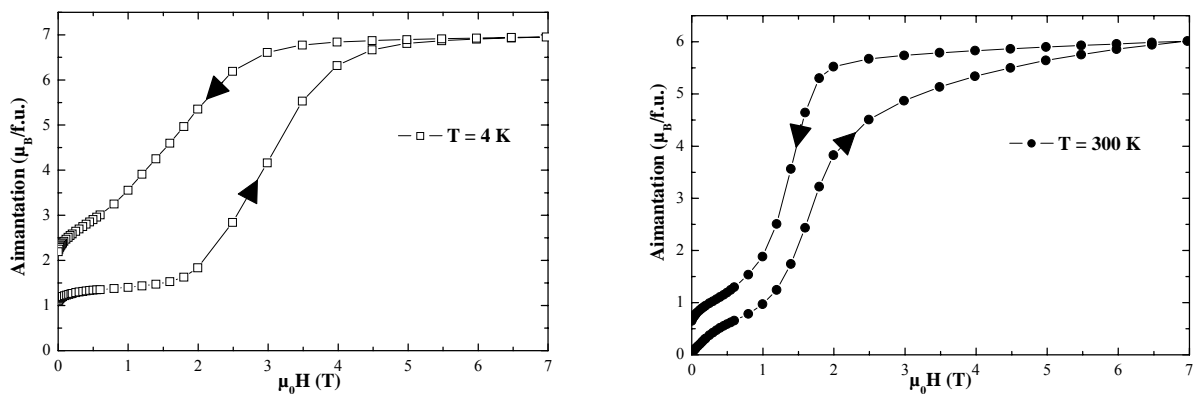


Figure 6.15. Isothermes d'aimantation de l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ mesurées à 4 et 300 K. Une transition métamagnétique avec une large hystérésis est observée.

Le champ magnétique critique (B_{cr}), déclenchant la transition métamagnétique, est définie comme le point d'inflexion de la montée (ou descente) de la courbe d'aimantation. Les valeurs des champs magnétiques critiques diminuent avec l'augmentation de la température. A 4 K, la valeur B_{cr} dans un champ magnétique croissant est de 3,5 T et passe à 1,6 T à température ambiante. En même temps, nous observons une réduction de l'hystérésis qui accompagne la transition métamagnétique.

En ce qui concerne la nature de cette transition magnétique, deux hypothèses ont été formulées, comme nous l'avons signalé précédemment : d'une part, le modèle du

métamagnétisme d'électrons itinérants [YAM85a, YAM85b] et d'autre part, une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique [BAR83, AND85, AND86].

Nos mesures magnétiques ont permis également la détermination des principales caractéristiques magnétiques macroscopiques des phases Y₂Co₇ et Y₂Co₇H₆, qui sont regroupées dans le tableau 6.7. Signalons que, seuls les moments magnétiques des atomes de cobalt interviennent dans les propriétés magnétiques des échantillons étudiés.

| Phase | M _S (μ _B /f.u.) à 4 K | T _{ordre} (K) |
|---|---|------------------------|
| Y₂Co₇ | 9,0(1) | 640(5) |
| Y₂Co₇H₆ | 7,0(1) | 490(5) |

Tableau 6.7. Propriétés magnétiques macroscopiques des phases Y₂Co₇ et Y₂Co₇H₆.

Nous constatons que l'insertion de l'hydrogène dans Y₂Co₇ conduit à une réduction de l'aimantation à saturation et de la température d'ordre magnétique.

L'effet de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques du cobalt sera abordé ultérieurement lors des expériences d'absorption des rayons X et de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt.

6.2.3.2 Diffraction des neutrons sous champ magnétique

Afin de déterminer *la nature de la transition métamagnétique*, nous avons eu recours à des mesures de diffraction des neutrons sur l'instrument à haute-résolution D2B de l'ILL, en utilisant différents champs magnétiques appliqués. Les amplitudes des champs magnétiques ont été choisies de manière à se placer de part et d'autre de la transition métamagnétique. A 2 K, le champ magnétique critique a une valeur d'environ 3,5 T. Nous avons donc choisi une valeur du champ magnétique appliqué de 5,5 T, afin d'assurer la saturation magnétique de notre échantillon (voir la figure 6.15). La figure 6.16 présente deux exemples de diagramme neutronique de l'hydruure Y₂Co₇H₆ réalisés à T = 2 K et μ₀H = 0 (avant la transition) et 5,5 T (après la transition).

Selon l'interprétation de Bartashevich *et. al.*, une transition d'un ordre antiferromagnétique à un état ferromagnétique explique le comportement original de Y₂Co₇H₆ [BAR83]. Le diagramme de diffraction neutronique d'un échantillon présentant un ordre antiferromagnétique contient nécessairement des pics de diffraction magnétique

supplémentaires par rapport à celui enregistré dans l'état paramagnétique. Une analyse des positions des pics de diffraction dans les diagrammes enregistrés sous différents champs magnétiques doit donc nous indiquer si l'hydrure présente ou non, un ordre antiferromagnétique avant la transition.

Dans la figure 6.16, nous remarquons une forte similitude entre les deux diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés de part et d'autre de la transition métamagnétique (0 et 5,5 T, respectivement). De plus, les pics de diffraction correspondent aux mêmes positions en 2θ , quel que soit le champ appliqué. Seuls certains changements d'intensités des pics de diffraction peuvent être observés (par exemple, les pics situés à $41,6^\circ$, $42,5^\circ$, $76,7^\circ$, 99° etc.).

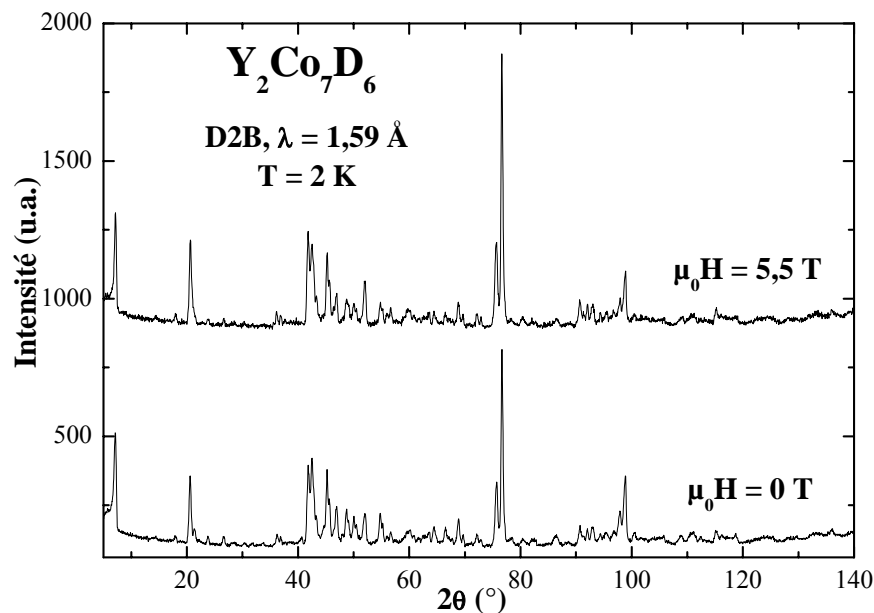


Figure 6.16. Diagrammes de diffraction neutronique de l'hydrure $Y_2Co_7D_6$ réalisés à 2 K et $\mu_0 H = 0$ (avant la transition) et 5,5 T (après la transition).

Aucun pic de diffraction n'a disparu lors de la transition métamagnétique comme on pourrait s'y attendre selon le modèle de Bartashevich. En conséquence, les analyses des diagrammes de diffraction neutronique nous informent sur une propriété importante de la transition métamagnétique : **aucun ordre antiferromagnétique ne s'établit dans l'hydrure $Y_2Co_7D_6$** . La vérification de cette conclusion fera l'objet de nos mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt proposées dans la suite de notre chapitre.

Une autre remarque importante concerne la structure cristallographique de l'hydrure $Y_2Co_7D_6$. En s'appuyant sur la similitude entre les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué, nous avons démontré qu'aucun changement structural n'accompagne la transition métamagnétique.

La détermination des structures cristallographique et magnétique de l'hydrure $Y_2Co_7D_6$ est en cours de réalisation. Jusqu'à résolution de ce problème, nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses concernant l'ordre magnétique et la nature de la transition métamagnétique. Parmi ces hypothèses, nous comptons aussi celle proposée par Yamaguchi [YAM85a] basée sur le modèle de métamagnétisme électronique collectif prédit théoriquement par Wohfarth et Rhodes [WOH62]. Ainsi, des sites de cobalt paramagnétiques et ferromagnétiques coexistent dans des positions cristallographiques différentes. Sous l'effet combiné du champ magnétique extérieur et du champ d'interactions d'échange entre les autres moments magnétiques de cobalt, les atomes de Co non-magnétiques deviennent magnétiques. Cela se traduit par une transition métamagnétique observée dans les courbes d'aimantation.

En conclusion, nos expériences de diffraction neutronique sous champ magnétique ont démontré l'absence d'un ordre antiferromagnétique dans l'hydrure $Y_2Co_7D_6$, rejetant ainsi le modèle proposé par Bartashevich [BAR83] afin d'expliquer la transition métamagnétique. Signalons que ce résultat semble en accord avec les analyses de Yamaguchi [YAM02].

6.2.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X et dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt

6.2.4.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$

La spectroscopie d'absorption des rayons X possédant la sélectivité chimique, nous permet de caractériser les propriétés électroniques des différents éléments impliqués. Les expériences d'absorption X ont été réalisées sur l'instrument XAS13 (LURE) dont la description a été donnée auparavant.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés électroniques du cobalt qui est le seul élément porteur de magnétisme localisé dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$. Une comparaison entre les spectres d'absorption X au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ peut nous informer sur les effets de l'insertion de l'hydrogène sur l'état électronique du cobalt. La figure 6.17

présente les spectres d'absorption X au seuil K du cobalt pour Y_2Co_7 , $Y_2Co_7H_6$ et le cobalt métallique. Le cobalt métallique nous sert ici de référence pour la forme du seuil d'absorption des rayons X, mais aussi pour la calibration en énergie des spectres enregistrés.

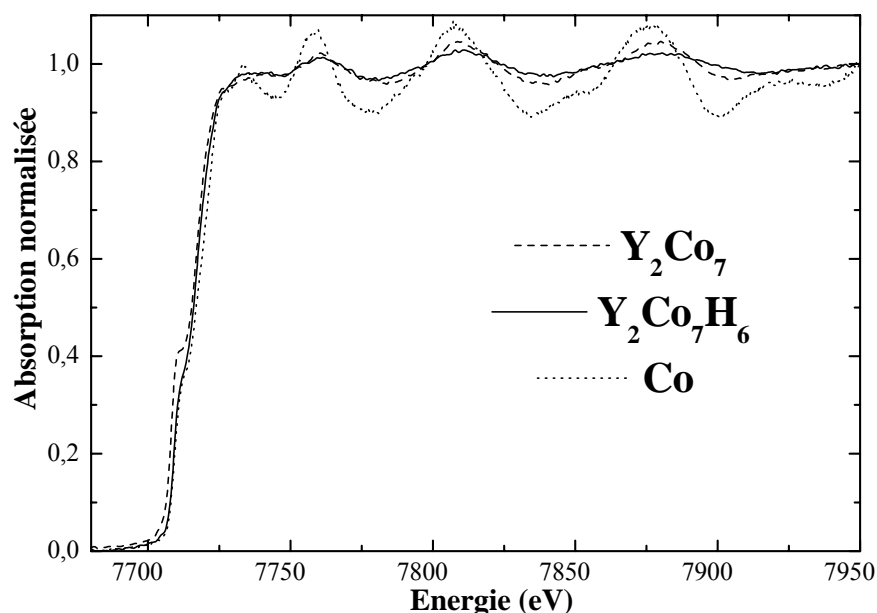


Figure 6.17. Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 , $Y_2Co_7H_6$ et Co métallique.

Nous observons que l'amplitude des oscillations dans la région E.X.A.F.S. est plus grande dans le cobalt métallique. Les oscillations E.X.A.F.S. sont plus faibles dans Y_2Co_7 pour devenir encore plus petites dans l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. Comme nous l'avons décrit auparavant, ce phénomène d'oscillation est dû aux interférences entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celles retrodiffusées par les atomes voisins. L'absorption de l'hydrogène dans les intermétalliques augmente probablement le désordre local autour de l'atome absorbeur de cobalt et conduit donc à une plus forte réduction de l'amplitudes des oscillations dans la région E.X.A.F.S..

La méthode d'absorption au seuil K du cobalt permet de sonder la densité locale électronique des états p vides. Selon les règles de sélection dipolaire, le seuil K d'un métal de transition $3d$ correspond à une transition électronique d'un niveau du cœur $1s$ vers un état vide $4p$ [FON94]. Dans les composés à base de métaux de transition $3d$, il y a une forte hybridation entre les états électroniques $4p$ et $3d$. Cela se traduit par la formation d'une bande

électronique commune dénommée $4p-3d$. En conséquence, les spectres d'absorption X au seuil K des métaux de transition $3d$ sondent les états électroniques vides de la bande commune $4p-3d$ [BON99, BON02]. La figure 6.18 présente un agrandissement de la région du seuil K du cobalt correspondant au pic dû aux transitions vers les états vides $4p-3d$ dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$. Une flèche indique la position du prépic observé à une énergie d'environ 7710 eV. L'évolution du pic dû aux transitions vers les états vides $4p-3d$ dans les spectres d'absorption X au seuil K du cobalt dans le composé Y_2Co_7 et l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ permet de déterminer les effets de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés électroniques du cobalt.

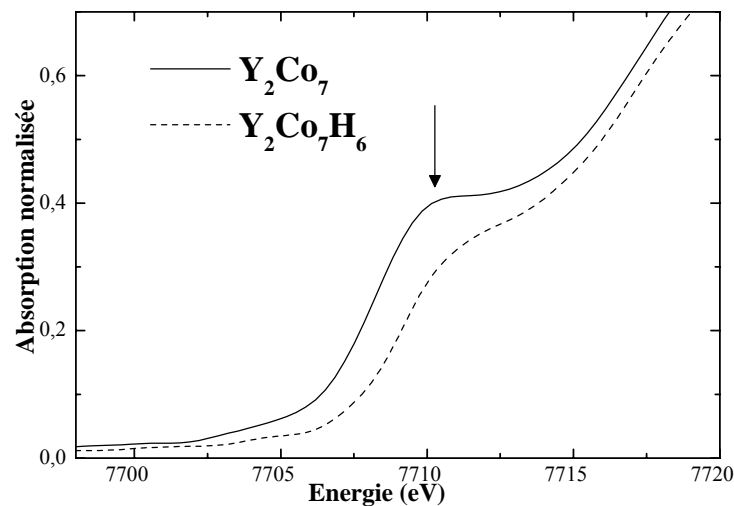


Figure 6.18. Agrandissement de la région du seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$.

Nous constatons une diminution de l'intensité du pic lors de l'absorption de l'hydrogène dans Y_2Co_7 . Une réduction similaire a aussi été observée dans d'autres hydrures intermétalliques et a été reliée à un remplissage progressif de la bande commune $4p-3d$ du métal de transition $3d$, lors de l'insertion de l'hydrogène [BON99, BON02]. En conséquence, ***l'absorption de l'hydrogène dans le composé Y_2Co_7 induit une augmentation du nombre d'électrons de la bande $4p-3d$.***

Selon le modèle de magnétisme de bande $3d$, pour les éléments ferromagnétiques forts, le remplissage de la bande commune $4p-3d$, lors de l'insertion de l'hydrogène, peut être accompagné d'une diminution du moment magnétique du cobalt. Cela est en très bon accord avec nos mesures magnétiques qui montrent que l'aimantation à saturation à 4 K diminue de 9

à 7 μB /f.u. pour Y₂Co₇ et Y₂Co₇H₆, respectivement. C'est une confirmation indirecte de notre interprétation des spectres d'absorption X au seuil K du cobalt.

Maintenant, nous poursuivons avec une étude comparative entre Y₂Co₇ et Y₂Co₇H₆ basée sur des mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt. Nous avons eu recours à cette technique en tant que sonde à l'échelle locale des propriétés magnétiques du cobalt.

6.2.4.2 Rappels du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X

Le Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (X.M.C.D.) utilise la sensibilité de l'absorption du rayonnement électromagnétique à l'état magnétique de la matière. Il présente donc une sélectivité à la fois chimique (nature de l'élément sondé) mais également une sélectivité sur les différents états finaux (via le choix des seuils d'absorption). Une description complète des bases de X.M.C.D., ainsi qu'une récente synthèse des études antérieures de X.M.C.D., se trouvent dans les références [KRI89, STÖ99].

Le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X consiste en la mesure de la différence de section efficace d'absorption de composés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, mesurés avec des photons X polarisés circulairement soit à droite, soit à gauche. Le principe de base du dichroïsme magnétique s'apparente à celui de l'effet Faraday ou de l'effet Kerr magnéto-optique, pour la réflexion dans le domaine du visible. Les photons incidents excitent des électrons des niveaux profonds vers la bande de conduction. Le X.M.C.D. présente donc la particularité de conserver la sélectivité de l'absorption X, mais aussi de pouvoir sonder de manière indépendante le magnétisme d'un élément donné par :

- La sélectivité chimique : les énergies des seuils d'absorption sont spécifiques d'un élément donné et l'écart en énergie entre les seuils d'absorption de deux éléments distincts est généralement suffisant pour pouvoir les distinguer.

- La sélectivité orbitale : les règles de sélection imposent les états finaux pouvant être atteints lors des transitions électroniques. Par un choix adéquat du domaine d'énergie, il est possible de distinguer les différentes orbitales des électrons de cœur d'un élément donné et de sonder séparément les symétries des états finaux permis par les règles de sélection : $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$, où l est le nombre quantique orbital tandis que i et f représentent respectivement l'état initial et l'état final.

L'origine du dichroïsme circulaire magnétique se trouve dans les processus d'interactions entre les photons et la matière. La description du dichroïsme s'effectue généralement dans le cadre de l'approximation dipolaire. Il est possible d'observer un signal dichroïque qui soit fonction de l'aimantation du composé, uniquement si la probabilité de transition électronique est dépendante du spin. Or, le spin de l'électron intervient dans l'hamiltonien dipolaire électrique essentiellement par le biais du couplage spin orbite existant dans l'état final.

La définition du signal dichroïque s'écrit comme la différence normalisée des sections efficaces d'absorption :

$$R = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \quad (6.1)$$

Signalons que le signe (+) correspond à une lumière polarisée circulaire gauche et que le signe (-) correspond à une lumière polarisée circulaire droite. L'expression (6.1) peut être simplifiée dans le cadre de l'approximation à un électron. La densité d'états finaux ρ est alors (dans l'approximation à un électron) la somme de la densité d'état possédant un spin \uparrow (ρ_{\uparrow}) et de la densité d'état possédant un spin \downarrow (ρ_{\downarrow}).

Les sections efficaces d'absorption s'écrivent alors :

$$\sigma_+ = A(\alpha\rho_{\uparrow} + \alpha'\rho_{\downarrow}) \text{ et } \sigma_- = A(\alpha'\rho_{\uparrow} + \alpha\rho_{\downarrow}) \quad (6.2)$$

où : α et α' sont respectivement les probabilités de transition vers les états vides de spin majoritaires (\uparrow) et minoritaires (\downarrow) avec une polarisation circulaire droite (ces deux valeurs sont bien sûr échangées dans le cadre d'une polarisation circulaire gauche), A est une constante de proportionnalité indépendante du sens de la polarisation circulaire considérée.

L'équation du signal dichroïque s'écrit alors : $R = P_e \frac{\Delta\rho}{\rho}$ (6.3)

où $P_e = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha' + \alpha}$ représente la différence normalisée entre le nombre de photoélectrons de spin \uparrow et \downarrow ,

$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ est la densité totale d'états finaux,

$\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ est la différence entre les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires.

L'équation (6.3) doit faire l'objet de plusieurs précisions :

- Le rôle du couplage spin orbite dans l'existence d'un signal X.M.C.D. est primordial. En effet, en l'absence de couplage spin-orbite, les probabilités de transition α et α' sont les mêmes et il n'y a pas de signal dichroïque magnétique.

- Si les matériaux ne portent pas de moment magnétique, alors $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$. Le signal X.M.C.D. est par conséquent nul pour les composés non magnétiques ou antiferromagnétiques.

- Pour être vraiment rigoureux dans l'expression de R, il convient de tenir compte du taux de polarisation circulaire P_c de l'onde électromagnétique incidente. La nouvelle expression de R s'écrit alors $R = P_c P_e \frac{\Delta\rho}{\rho}$ où P_c est généralement inférieur à 1 et par conséquent induit une diminution du signal X.M.C.D.

Le seuil K d'un métal de transition correspond à la transition électronique d'électrons situés à l'état initial dans les niveaux de cœur de $1s$, vers un état final situé sur une orbitale p inoccupée. La dégénérescence de ces niveaux est levée par le couplage spin orbite conduisant à des états finaux de type $p^{1/2}$ et $p^{3/2}$. Dans le cas des métaux de transition, l'état final est constitué par des orbitales de type $4p$. Le signal dichroïque est contrôlé par le couplage spin orbite imposé au photoélectron à l'état final. Les signaux dichroïques des seuils K des métaux de transition fournissent donc des informations sur l'état de remplissage des bandes $3d$, via les hybridations avec les orbitales $4p$, et sur la polarisation en spin des bandes p par les atomes voisins. L'interprétation quantitative des seuils K des métaux de transition se révèle être plus compliquée que pour d'autres seuils (L_{II} et L_{III}).

6.2.4.3 Mesures de X.M.C.D. au seuil K du cobalt dans Y₂Co₇ et Y₂Co₇H₆

Les expériences de X.M.C.D. ont été réalisées à l'aide de l'instrument D11 situé sur l'anneau de stockage DCI du LURE. Cet instrument est un spectromètre utilisant l'optique dispersive focalisante dont les détails techniques peuvent être trouvés dans les références [LUR02, GIO94]. Les spectres X.M.C.D. ont été enregistrés en transmission. L'échantillon

est placé au centre d'un électroaimant délivrant un champ magnétique de 1,5 T. Nos mesures ont été réalisées à basse température (15 K). Notons que la mesure du signal X.M.C.D. peut se faire en changeant la polarisation de l'onde incidente, le champ magnétique étant fixé. Dans notre cas, le même résultat est obtenu en changeant le sens du champ magnétique appliqué sur l'échantillon, ceci pour une polarisation circulaire des photons fixe. Les deux polarisations circulaires du faisceau de rayons X sont donc réalisées par la sélection d'une polarisation des photons et le renversement du champ magnétique appliqué selon la direction de propagation des photons.

Nous avons réalisé des mesures de X.M.C.D. au seuil K du cobalt dans Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ afin d'étudier les effets de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques du cobalt. Les signaux dichroïques présentés dans la figure 6.19 pour le cobalt métallique (à 300 K), Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ (à 15 K) ont été normalisés au saut d'absorption.

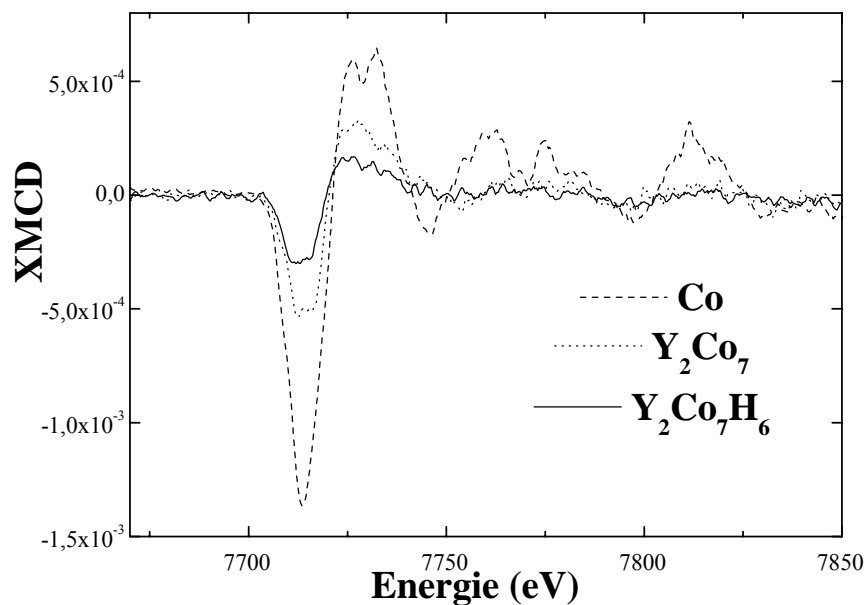


Figure 6.19. Spectres de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X enregistrés au seuil K du cobalt pour Co métallique ($T = 300$ K), Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$ ($T = 15$ K).

Les spectres X.M.C.D. obtenus sont caractéristiques des seuils K du cobalt et sont similaires à celui du cobalt métallique, présentant un premier lobe négatif et un second lobe positif. Remarquons que la valeur de 1,5 T du champ magnétique appliqué sur l'hydrure est

trop faible pour provoquer la transition métamagnétique qui, à basse température, est déclenchée par un champ magnétique plus fort, d'environ 3,5 T.

Nous observons une forte diminution des amplitudes des signaux dichroïques lors du passage du cobalt métallique au composé intermétallique Y_2Co_7 , et ensuite à l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. Cela peut être corrélé aux valeurs du moment magnétique moyen du cobalt dans ces matériaux. Dans le cobalt métallique, le moment magnétique moyen du cobalt est d'environ $1,7 \mu_B/Co$ [POP01]. Dans le composé intermétallique Y_2Co_7 , les atomes de cobalt portent un moment magnétique moyen de $1,3 \mu_B/Co$. La plus petite valeur du moment magnétique du cobalt d'environ $1 \mu_B/Co$ se trouve dans l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. La variation de l'aire du premier lobe négatif X.M.C.D. en fonction du moment magnétique moyen du cobalt est représentée dans la figure 6.20.

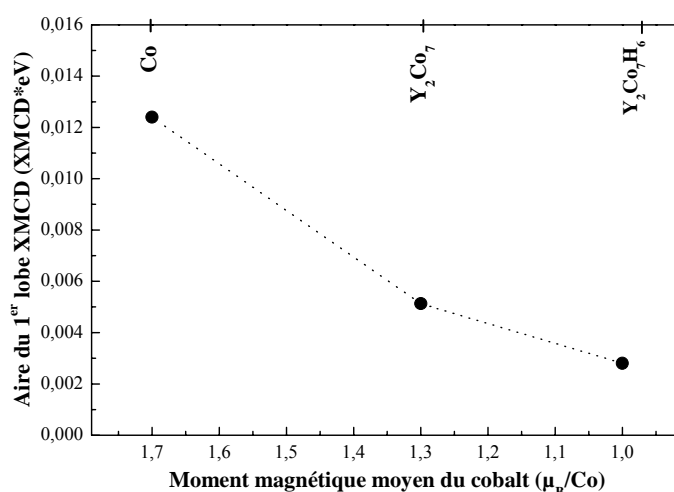


Figure 6.20. Variation de l'aire du premier lobe X.M.C.D. en fonction du moment magnétique moyen du cobalt dans le cobalt métallique, Y_2Co_7 et $Y_2Co_7H_6$.

La réduction du moment magnétique du cobalt lors de l'insertion de l'hydrogène dans le composé Y_2Co_7 se manifeste donc directement sur l'amplitude du signal dichroïque qui se trouve fortement diminuée.

Une autre conclusion importante des mesures de dichroïsme au seuil K du cobalt concerne l'ordre magnétique existant dans l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. D'après nos expériences, l'hypothèse proposée par Bartashevich [BAR83], concernant l'existence d'un ordre antiferromagnétique dans $Y_2Co_7H_6$, est réfutée. Pour un échantillon non-magnétique ou

antiferromagnétique, le signal dichroïque est nul. Notre signal dichroïque est certainement beaucoup diminué par rapport à celui du composé Y_2Co_7 ou celui du cobalt métallique, mais il existe et est significatif. Cela atteste que notre hydrure présente, soit un ordre ferromagnétique, soit éventuellement, un ordre ferrimagnétique. L'existence d'un ordre antiferromagnétique dans $Y_2Co_7H_6$ est complètement réfutée, confirmant ainsi nos mesures de diffraction des neutrons sous champ magnétique.

D'autres expériences de X.M.C.D. en fort champ magnétique sont prévues prochainement, afin d'étudier l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ en dessus de la transition métamagnétique ($\mu_0H \approx 5$ T).

En conclusion, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques de l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ et les avons comparées à celles du composé de départ Y_2Co_7 . Une large distorsion orthorhombique est observée lors des expériences de diffraction des neutrons. Les isothermes d'aimantation sont caractérisées par l'existence d'une transition métamagnétique accompagnée par une large hystérésis. Nos expériences d'absorption X ont mis en évidence un remplissage de la bande commune $4p-3d$ du cobalt lors du passage de Y_2Co_7 à l'hydrure $Y_2Co_7H_6$. C'est en très bon accord avec les résultats de mesures magnétiques. A l'aide de la diffraction des neutrons sous champ magnétique, nous avons démontré que $Y_2Co_7H_6$ ne présente pas d'ordre antiferromagnétique. Cette conclusion a été confirmée par les mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du cobalt.

6.3 Conclusions

Nous avons mis à profit la spectroscopie d'absorption X pour compléter les informations structurales et magnétiques issues de la diffraction X et/ou neutrons et des mesures magnétiques diverses. Ainsi, dans le cas des composés $CeCo_{5-x}M_x$, nous avons démontré que le cérium reste dans un état électronique de valence intermédiaire et la substitution d'un élément p au cobalt modifie légèrement l'état de localisation des orbitales $4f$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus indépendamment par d'autres techniques : diffraction des neutrons ou mesures magnétiques.

Afin de caractériser les propriétés physiques de l'hydrure $Y_2Co_7H_6$, nous avons eu recours à différentes techniques expérimentales, telles que, les mesures magnétiques, la diffraction des rayons X et des neutrons, la spectroscopie d'absorption X, le dichroïsme

circulaire magnétique des rayons X. Ainsi, la diffraction neutronique a mis en évidence une déformation orthorhombique dans $Y_2Co_7H_6$. Un transfert d'électrons vers la bande $4p-3d$ du cobalt lors de l'hydruration a été démontré. Nos mesures diverses ont permis de réfuter l'hypothèse proposée par Bartashevich concernant la présence d'un ordre antiferromagnétique dans $Y_2Co_7H_6$.

Bibliographie

- [AND75] K. Andres, J.E. Graebner et H.R. Ott, , Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1779.
- [AND85] A.V. Andreyev, M.I. Bartashevich, A.V. Deryagin, N.V. Kudrevatykh et YE.N. Tarasov, Phys. Met. Metall., 60 (1985) 26.
- [AND86] A.V. Andreyev, M.I. Bartashevich, A.V. Deryagin et YE. N. Tarasov, Phys. Met. Metall. 62 (1986) 66.
- [AND95] A.V. Andreev, dans « *Handbook of Magnetic Materials* », ed. K.H.J. Buschow vol. 8, 1995.
- [BAR83] M.I. Bartashevich, A.V. Deryagin, N.V. Kudrevatykh et YE.N. Tarasov, Sov. Phys. JETP 57 (1983) 662.
- [BAR94] M.I. Bartashevich, T. Goto, R.J. Radwanski et A.V. Korolyov, J. Magn. Magn. Mater., 131 (1994) 61.
- [BEN89] M.J. Benham, S.M. Bennington, D.K. Ross, D. Noreus et M. Yamaguchi, Z. für Phys. Chem. N. F. 163 (1989) 283.
- [BON88] V. Paul-Boncourt, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1988.
- [BON99] V. Paul-Boncourt et A. Percheron-Guégan, J. Alloys and Comp. 293-295 (1999) 237.
- [BON02] V. Paul-Boncourt, J-M. Joubert, M. Latroche et A. Percheron-Guégan, J. Alloys and Comp. 330-332 (2002) 246.
- [BUS69] K.H.J. Buschow et H.J. Van Daal, Phys. Rev. Lett., 23 (1969) 408.
- [CRO84] M.R. Croft, R. Neifeld, C.U. Segre, S. Raaen et R.D. parks, Phys. Rev. B, 30 (1984) 4164.
- [DUR01] L. Durivaut, F. Bourré, B. Chevalier, G. André, J. Etourneau et O. Isnard, J. Magn. Magn. Mater., 232 (2001) 139.
- [ERI88] O. Eriksson, L. Nordström, M.S.S. Brooks et B. Johansson, Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 2523.
- [ERM79] A.S. Ermolenko, IEEE Trans. Mag. MAG-15 (1979) 1765.
- [FON94] A. Fontaine, dans « *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studie* », vol. I, ch. XV, 323, ed. Les éditions de Physique. Springer-Verlag, HERCULES, 1994.
- [GIO94] C. Giorgetti, Thèse, Université Paris-Sud, 1994.
- [INT96] « *International Tables for Crystallography* » vol. A, ed. T. Hahn, quatrième édition, publié pour « *The International Union of Crystallography* », Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 43.
- [ISN98] O. Isnard et K.H.J. Buschow, J. Alloys and Comp. 267 (1998) 50.
- [ISN99] O. Isnard, S. Miraglia et K.H.J. Buschow, J. Synchrotron Radiation 6 (1999) 703.
- [KRI89] G. Krill, dans *Rayonnement synchrotron polarisé, électrons polarisés et magnétisme*, édité par E. Beaurepaire, B. Carriere et J.P. Kappler, L'imprimé, Mittelwhir, 1989, p. 115.
- [KUI74] F.A. Kuijpers et B.O. Loopstra, J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 301.

- [LAU80] H. Launois, M. Raviso, E. Holland-Moritz, R. Pott et D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett., 44 (1980) 1271.
- [LEM66] R. Lemaire, Cobalt 33 (1966) 201.
- [LUR02] <http://www.lure.u-psud.fr>
- [MAL89] D. Malterre, Solid State Comm., 69 (1989) 475.
- [MAL91] D. Malterre, Phys. Rev. B, 43 (1991) 1391.
- [MIG95] A. San Miguel, Physica B 208&209 (1995) 177.
- [NOR90] L. Nordström, O. Eriksson, M.S.S. Brooks et B. Johansson, Phys. Rev. B, 41 (1990) 9111.
- [POP01] V. Pop, I. Chicinaş et N. Jumate, « *Fizica materialelor. Metode experimentale* ». Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2001 (en roumain).
- [RÖH85] J. Röhler, J. Magn. Magn. Mater., 47-48 (1985) 175.
- [RÖH87] J. Röhler, dans « *Handbook on the physics and chemistry of rare Earths* », vol. 10, eds. K.A. Gschneidner Jr, L. Eyring, S. Hüfner, North-Holland, 1987.
- [STÖ99] J. Stöhr, J. Magn. Magn. Mat., 200 (1999) 470.
- [TAS75] F. Tasset, Thèse Université de Grenoble (1975).
- [WOH62] E.P. Wohlfarth et P. Rhodes, Philos. Mag. 7 (1962) 1817.
- [YAM85a] M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta, T. Katayama et T. Goto, J. Less Comm. Metals, 106 (1985) 165.
- [YAM85b] M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta, T. Goto et T. Katayama, Solide State Comm. 53 (1985) 383.
- [YAM95] M. Yamaguchi, I. Yamamoto, M.I. Bartashevich, H.A. Katori et T. Goto, J. Alloys and Comp. 321 (1995) 159.
- [YAM02] M. Yamaguchi, Communication privée, 2002.

Conclusions générales

Lors de ce travail, nous avons principalement étudié les phases pseudo-binaires de type RCo_4Al et RCo_4Ga adoptant la structure-type $CaCu_5$. Notre motivation a été de déterminer les propriétés structurales et magnétiques de ces composés. La présence d'éléments substituants tels que l'aluminium ou le gallium, augmente *le domaine de stabilité de la phase $CaCu_5$* , mais l'effet du gallium est beaucoup plus efficace.

Grâce aux mesures de diffraction des neutrons réalisées pour les composés RCo_4Al et RCo_4Ga , nous avons pu déterminer la *localisation préférentielle* des atomes d'aluminium ou de gallium dans le site cristallographique 3g de la structure type $CaCu_5$, quelle que soit la nature de l'élément R. Cela a été relié à des effets stériques et thermodynamiques.

Nous avons démontré que la substitution d'élément p au cobalt dans les phases RCO_5 conduit à une diminution des caractéristiques magnétiques telles que, la température d'ordre, le moment magnétique du sous-réseau de cobalt ainsi que la contribution à l'anisotropie magnétocristalline due au sous-réseau de cobalt. Toutefois, une modification du coefficient de champ cristallin agissant sur le site R, due à la présence d'élément p , est aussi attendu. Certains composés RCo_4Al et RCo_4Ga ($R = Pr, Nd, Dy$ et Ho) présentent *une réorientation de spin* due à la compétition entre les contributions à l'anisotropie magnétocristalline de sous-réseaux de terre rare et de cobalt. Ces transitions ont fait l'objet d'études approfondies afin de clarifier l'origine et l'effet de la substitution d'élément p au cobalt. Les composés RCo_4Al et RCo_4Ga ($R = Y, Gd$ et Er) présentent un comportement uniaxial de l'aimantation dans tout l'intervalle d'ordre magnétique. Nous avons donc pu établir les diagrammes de phases magnétiques des composés RCo_4Al et RCo_4Ga . Les études de diffusion inélastique des neutrons réalisées sur les composés $GdCo_5$, $GdCo_4Al$, $GdCo_4Ga$ et $GdCo_4B$ ont démontré que l'hybridation $3d-p$ influence peu le couplage d'échange entre les sous-réseaux magnétiques de Gd et Co, malgré les effets importants de cette hybridation sur les propriétés magnétiques (T_C et M_S). L'ensemble de ces résultats permet d'envisager une vérification théorique grâce à des calculs de structure électronique, démarche qui complète notre approche expérimentale.

Ces résultats ont été complétés par une étude de l'influence de la substitution du fer au cobalt dans les composés RCo_4Ga et RCo_4Al . Ainsi, nous avons établi la limite de solubilité du fer dans les composés $PrCo_{4-x}Fe_xAl$ et $PrCo_{4-x}Fe_xGa$ et l'avons comparée à d'autres résultats antérieurs. Nous avons conclu que *la présence d'éléments p (Al, Ga et B) induit une augmentation de la limite de solubilité du fer* dans les phases $RCO_{5-x}M_x$. A l'aide de la diffraction des neutrons, nous avons déterminé le schéma de substitution du fer dans la

structure type CaCu_5 . La présence du fer conduit à un renforcement des propriétés magnétiques, telles que la température de Curie et l'aimantation à saturation. Cependant, la contribution axiale à l'anisotropie du sous-réseau magnétique $3d$ est diminuée lors de la substitution du fer au cobalt.

Nous avons étudié la série de composés $\text{Pr}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ($n = 0, 1, 2$ et 3) en raison de la grande variété des structures cristalline adoptées. Grâce aux expériences de diffraction neutronique, une importante hybridation $\text{B}(2p)\text{-Co}(3d)$ a été mise en évidence pour les atomes de cobalt dont l'environnement proche contient des atomes de bore. Cela conduit à l'existence d'une ***grande diversité des moments magnétiques portés par les atomes de cobalt*** dans cette famille de composés. Une comparaison entre les effets des différentes substitutions étudiées jusqu'à maintenant a révélé que, malgré les configurations électroniques similaires, le bore, l'aluminium et le gallium influencent différemment les propriétés physiques des composés substitués.

Nous avons analysé les effets sur les propriétés structurales et magnétiques de la substitution du silicium au cobalt dans les phases RCo_5 . La solubilité du silicium dans les composés $\text{RCo}_{5-x}\text{Si}_x$ est plus limitée que celle de Al, Ga et B. A l'aide de la diffraction neutronique, nous avons montré que le silicium se localise dans le site $3g$ de la structure CaCu_5 .

L'extrême sensibilité de la spectroscopie d'absorption X à l'état électronique du cérium, nous a permis de déterminer l'état de valence du cérium dans les composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{Al}_x$, $\text{CeCo}_{5-x}\text{Ga}_x$, $\text{CeCo}_{5-x}\text{Si}_x$ et $\text{Ce}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. Dans ces composés, les atomes de cérium se trouvent dans un état de valence intermédiaire, ce qui explique les anomalies observées dans les paramètres de maille et dans les propriétés magnétiques macroscopiques (T_C et M_S). La substitution de l'aluminium, du gallium ou du bore au cobalt dans CeCo_5 ne change pas l'état de valence intermédiaire du cérium, toutefois, après substitution, les orbitales $4f$ du cérium sont davantage localisés. Signalons que la présence d'éléments p ne produit pas une relocalisation totale des orbitales $4f$ du cérium. Nos analyses ont mis en évidence les effets importants des liaisons Ce-B sur l'état de valence du cérium dans les composés $\text{Ce}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques de l'hydrure $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_6$ et les avons comparé à celles du composé Y_2Co_7 . Une distorsion orthorhombique a

été observée lors de l'insertion de l'hydrogène. Les isothermes d'aimantation sont caractérisées par l'existence d'une transition métamagnétique, accompagnée par un large phénomène d'hystérésis. Les expériences de spectroscopie d'absorption X au seuil K du cobalt ont montré un remplissage de la bande $4p-3d$ du cobalt lors de l'hydruration. L'hypothèse d'un état antiferromagnétique dans l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ avant la transition métamagnétique a été réfutée lors des mesures de diffraction des neutrons sous champ magnétique et de dichroïsme circulaire magnétique au seuil K du cobalt. Une extension naturelle de ce travail concerne l'étude par diffraction sur poudre à haute résolution à partir de rayonnement synchrotron. Compte tenu de la complexité de la structure cristalline, cette étape est nécessaire pour déterminer les positions atomiques des éléments lourds Y et Co. Des expériences de X.M.C.D. en fort champ magnétique sont prévues afin d'étudier l'hydrure $Y_2Co_7H_6$ en dessus de la transition métamagnétique.

Annexe

Annexe 1

A.1 Processus d'aimantation de premier ordre

Nous nous intéressons à des discontinuités anormales observées dans la courbe d'aimantation des matériaux magnétiques cristalline ordonnés. Ces discontinuités apparaissent comme des variations brusques de l'aimantation lorsque le champ magnétique appliqué augmente. Il est d'usage de parler de processus d'aimantation de premier ordre ou des « first-order magnetization processes » (FOMP), en anglais. Ces processus d'aimantation de premier ordre dépendent fortement de l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux axes du cristal. Ce phénomène est irréversible et dû à des rotations du vecteur d'aimantation ou à des changements de l'amplitude du vecteur d'aimantation ou encore, dans les systèmes complexes, aux modifications de l'ordre magnétique. La première des modifications est due à l'anisotropie magnétique du cristal, qui nous intéresse ici. Dans ce cas, l'anisotropie magnétique permet l'existence de deux minimums dans l'énergie libre, correspondants à deux directions distinctes du vecteur d'aimantation. Quand les deux minimums de l'énergie atteignent la même valeur, la transition se produit par un processus de nucléation et de déplacement des domaines. Le facteur de déclenchement peut être le champ magnétique extérieur ou bien la température. Le dernier cas s'appelle une transition de réorientation de spin (TRS) et consiste en la modification de l'axe de facile aimantation avec la température. Asti a développé une théorie phénoménologique de ces processus en étudiant le cas des différentes symétries ainsi que l'influence de l'échange et de l'anisotropie dans les systèmes R-T [AST90].

Une description phénoménologique des FOMP en termes d'anisotropie magnétique implique une expansion de l'énergie d'anisotropie aux termes d'ordres supérieurs. Une combinaison spéciale des valeurs des constantes d'anisotropie induit des discontinuités dans le processus d'aimantation. Il y a deux types de processus d'aimantation du premier ordre. Il est possible de les distinguer selon l'état final atteint : l'état final est soit celui de l'aimantation à saturation (transitions de type 1) soit un état différent (transitions de type 2).

L'anisotropie magnétique d'un cristal s'exprime à l'aide d'un polynôme développé selon les puissances paires des cosinus directeurs de l'aimantation (conforme à l'équation 1).

Les termes constituant ce polynôme dépendent de la symétrie du système de manière que l'énergie reste invariante dans les opérations de symétrie. L'importance de ces termes décroît très rapidement lorsque leurs degrés augmentent. L'existence de processus d'aimantation du premier ordre suppose la considération des termes d'ordre supérieurs.

L'énergie d'anisotropie dans le cas d'une symétrie uniaxiale (c'est le cas de nos composés d'une symétrie hexagonale) s'exprime phénoménologiquement selon:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\varphi \dots\dots\dots (1)$$

où K_1, K_2, K_3, K_4 sont les constantes d'anisotropie et θ, φ sont les angles dans les coordonnées polaires formés du vecteur d'aimantation à saturation \mathbf{M}_s . L'orientation préférentielle de l'aimantation correspond au minimum absolu de l'énergie d'anisotropie: $dE/d\theta = 0$. Dans notre étude, nous nous limitons au deux premiers termes du développement de l'énergie d'anisotropie. En appliquant un champ magnétique B_0 , l'énergie libre du système devient :

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mathbf{M}_s \mathbf{B}_0 (2)$$

A.1.1 Les processus d'aimantation du premier ordre de type 1

Les transitions FOMP de premier type nous intéressent tout particulièrement. Si l'interaction d'échange est extrêmement forte, de manière que les vecteurs des moments magnétiques sont toujours colinéaires alors, seule l'énergie d'anisotropie peut expliquer ces transitions du vecteur d'aimantation. Une combinaison spéciale des valeurs des constantes d'anisotropie induit des discontinuités dans le processus d'aimantation. Les processus d'aimantation de premier ordre de type 1 apparaissent dans la courbe d'aimantation selon la direction de difficile aimantation, atteignant la saturation dans les cas suivants [AST80, FRA94]:

- Le champ appliqué perpendiculairement à l'axe c : $-1 < (K_2/K_1) < -1/6, K_1 > 0$.
- Le champ appliqué parallèlement à l'axe c: $K_2/ K_1 < -1, K_1 > 0$ ou $K_2/ K_1 > 1/4, K_1 < 0$.

Aucune hypothèse concernant la direction de facile aimantation n'est faite, le seul critère est la direction du champ appliqué par rapport à l'axe c du cristal. Ces résultats sont

donc aussi valables bien lorsque l'axe c est de facile aimantation que dans le cas de plan (a,b) de facile aimantation.

A.1.2 Les mécanismes impliquant la compétition entre l'échange et l'anisotropie

Dans les composés intermétalliques de type R-T, l'énergie d'échange doit être prise en compte car l'énergie d'anisotropie et l'énergie d'échange peuvent avoir le même ordre de grandeur. Donc, pour des systèmes intermétalliques de type R-T, une analyse en termes de sous-réseaux magnétiques s'impose : d'une part le sous-réseau de terre rare et d'autre part le sous-réseau de métal de transition. L'énergie libre d'un système ferro ou ferrimagnétique comporte aussi l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux :

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mathbf{M}_S \mathbf{B}_0 + n_{ab} \mathbf{M}_a \mathbf{M}_b \quad (3)$$

où M_S est l'aimantation à saturation, M_a et M_b sont les moments magnétiques de deux sous-réseaux magnétiques impliqués et n_{ab} est le coefficient du champ moléculaire agissant entre les deux sous-réseaux.

Pour une interaction d'échange infinie entre les deux sous-réseaux, l'équation 3 se ramène à l'équation 2. Dans ce cas, la rotation des moments magnétiques pendant le FOMP est supposée rigide, les moments magnétiques tournent colinéairement. Mais, les systèmes réels ont une valeur finie du couplage d'échange entre les sous-réseaux. Cette interaction peut être en compétition avec l'anisotropie magnétique. Une conséquence importante est qu'on ne peut plus considérer le retournement de la structure magnétique d'une manière rigide et qu'il faut tenir compte de certaines déviations de la configuration à l'équilibre en champ nul. Donc, l'échange peut être responsable : des variations des valeurs des champs d'anisotropie, de l'existence de structures magnétiques inclinées, de l'apparition des transitions du premier ordre induites par le champ magnétique (même si seule la constante d'anisotropie de deuxième ordre est présente dans l'énergie d'anisotropie) [AST80, AST94].

A.1.3 Transitions de réorientation de spin

Les transitions entre des structures magnétiques différentes se divisent en deux catégories : les réorientations de spin spontanées (TRS) et les réorientations de spin induites pas le champ magnétique. Les TRS se réduisent à un cas particulier de transition du deuxième

type lorsque la valeur du champ critique de FOMP devient nulle. Les TRS changent la direction de facile aimantation du plan de base à l'axe c ou au cône, ou vice versa en fonction de la température. Ces transitions s'expliquent phénoménologiquement par une dépendance thermique des constantes d'anisotropie satisfaisant les conditions du tableau suivant.

| | | | | |
|-------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|---|
| K_1 | $K_1 > 0$ | $K_1 > 0$ | $K_1 < 0$ | $K_1 < 0$ |
| K_2 | $\infty > K_2 > -K_1$ | $-K_1 > K_2 > -\infty$ | $-K_1/2 > K_2 > -\infty$ | $\infty > K_2 > -K_1/2$ |
| EMD | $\theta = 0$; axe c | $\theta = 90$; plan de base | | $\theta = \arcsin(-K_1/2K_2)^{1/2}$; cône |

Tableau. Direction de facile aimantation pour un cristal uniaxial.

Une approche microscopique des TRS met en évidence une compétition soit entre les anisotropies magnétocristallines opposées des sous-réseaux de terre rare et de métal de transition $3d$, soit entre les différents termes du champ cristallin du sous-réseau de terre rare.

Dans les systèmes intermétalliques de type R-T, on doit prendre en considération les contributions des deux sous-réseaux impliqués. Les évolutions thermiques et les amplitudes différentes de ces deux contributions magnétiques produisent des effets parfois intéressants. Ainsi, des transitions spontanées TRS peuvent être observées à une certaine température.

Pour un système uniaxiale dont seulement le terme du deuxième ordre de l'énergie d'anisotropie est considéré, la TRS doit satisfaire la condition : $K_1 = 0$. En tenant compte de la contribution de la constante d'anisotropie K_2 dans le développement de l'énergie d'anisotropie, les conditions changent :

- de l'axe c au plan (a,b) : $K_1 + K_2 = 0$, $K_1 > 0$
- de l'axe c au cône : $K_1 = 0$, $K_2 > 0$
- de plan (a,b) au cône : $K_1 + 2K_2 = 0$, $K_1 < 0$

Les transitions de l'axe à cône et de plan à cône sont considérées de deuxième ordre, alors que la réorientation de l'axe au plan est une transition du premier ordre [FRA94].

A.2 Méthode de Sucksmith-Thompson

Sucksmith et Thompson ont proposé une méthode de détermination des constantes d'anisotropie pour une symétrie uniaxiale lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe de difficile aimantation [SUC54]. L'énergie libre du système dans l'approximation d'un fort champ d'échange est [LU81] :

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - M_S B_0 + n/2 * M_S^2 \sin^2 \theta \quad (4)$$

où $n/2 * M_S^2 \sin^2 \theta$ est l'énergie du champ démagnétisant.

A l'équilibre, la minimisation de l'énergie libre en fonction de l'angle θ entre l'aimantation et l'axe c , $dE/d\theta = 0$, conduit à l'équation suivante :

$$H/M = 2K_1 / \mu_0 M_S^2 + 4K_2 / \mu_0 M_S^2 (M/M_S)^2 + n \quad (5)$$

où H est le champ appliqué, M_S est l'aimantation à saturation, M est l'aimantation mesurée selon la direction de difficile aimantation et n est le coefficient du champ démagnétisant. Une relation linéaire est attendue entre H/M et $(M/M_S)^2$. Les constantes d'anisotropie sont directement déterminées à partir des tracés $H/M = f((M/M_S)^2)$ pour chaque isotherme en inspectant l'intersection avec l'axe H/M et la pente de cette courbe. Lorsque l'on a aucune information sur la forme des grains de l'échantillon, on suppose souvent une forme sphérique des grains. Pour une forme sphérique des grains, le coefficient du champ démagnétisant prend une valeur de $n = 1/3$.

La valeur à zéro de la dépendance linéaire de la courbe $H/M = f((M/M_S)^2)$ est reliée à la constante K_1 par la relation suivante :

$$K_1 = \mu_0 M_S^2 * \{val(0) - 1/3\} / 2 \quad (6)$$

Et la pente de la dépendance linéaire de la courbe $H/M = f((M/M_S)^2)$ donne la constante K_2 selon la relation suivante :

$$K_2 = \mu_0 M_S^2 * \text{pente} / 4 \quad (7)$$

La méthode de Sucksmith-Thompson est utilisable pour les matériaux polycristallins uniquement sous forme orientée en champ magnétique. Pour appliquer la méthode de Sucksmith-Thompson, il est nécessaire de mesurer l'aimantation selon la direction de difficile

aimantation afin d'avoir le terme H/M , ainsi que l'aimantation suivant la direction de facile aimantation afin de déterminer la valeur de l'aimantation à saturation M_S intervenant dans le terme M/M_S . Un exemple de tracé Sucksmith-Thompson $H/M = f((M/M_S)^2)$ pour un échantillon orienté de YCo_4Ga à 300 K est schématisé dans la figure 1.

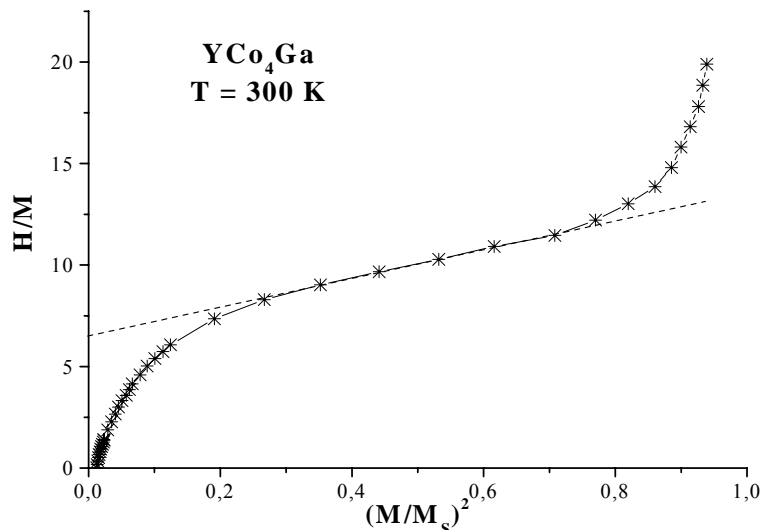


Figure 1. Courbe de Sucksmith-Thompson pour le composé YCo_4Ga à 300 K.

Cette méthode de détermination des constantes d'anisotropie introduit des erreurs sur les valeurs de K_1 et K_2 , qui sont dues au désalignement des grains de la poudre à l'intérieur du mélange utilisé pour la production des échantillons orientés. Cela induit une sous estimation de l'aimantation à saturation.

Une autre méthode de détermination des constantes d'anisotropie d'un cristal uniaxiale consiste à mesurer l'aimantation des échantillons orientés suivant l'axe de facile et de difficile aimantation. La pente de la courbe d'aimantation $M(H)$ dans la direction de difficile aimantation est égale $\chi = \mu_0 M_S^2 / 2K_{eff}$ où $K_{eff} = K_1 + 2K_2$. La valeur de la pente peut être reliée au champ d'anisotropie par la formule : $\mu_0 H_a = (2K_1 + 4K_2) / M_S$. Cette méthode complémentaire peut donc nous informer sur la variation thermique du champ d'anisotropie H_a et de la constante d'anisotropie effective K_{eff} , mais pas sur les évolutions séparées des constantes K_1 et K_2 . Par contre, l'utilisation de la méthode de Sucksmith-Thompson permet d'accéder séparément aux constantes d'anisotropie : K_1 et K_2 . En appliquant les deux méthodes, on peut vérifier leur cohérence.

Bibliographie

- [AST80] G. Asti and F. Bolzoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, 20 (1980) 29.
- [AST90] G. Asti, dans « *Ferromagnetic Materials* », vol. 5 ed. K.H.J. Buschow et E.P. Wolfarth, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1990.
- [AST94] G. Asti, *IEEE Trans. Mag.*, 30 (1994) 991.
- [FRA94] J.J.M. Franse, F.E. Kayzel et N.P. Thuy, *J. Magn. Magn. Mater.*, 129 (1994), 26.
- [LU81] Q. Lu, Thèse, Université de Grenoble, 1981.
- [SUC54] W. Sucksmith et F.R.S. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225 (1954) 362.

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de cobalt et d'éléments p dérivant de la structure CaCu_5 .

Les phases $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ et Si) conservent la structure CaCu_5 , tandis que les composés $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ présentent des surstructures variées. Une occupation préférentielle des atomes $\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ pour le site $3g$ de la structure CaCu_5 a été démontrée par diffraction neutronique. La substitution du fer au cobalt dans les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga s'effectue préférentiellement dans le site $3g$ de la structure.

La présence d'éléments M dans les phases $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ modifie sensiblement les diagrammes de phase magnétiques. Les mesures de spectroscopie d'absorption X réalisées pour les composés $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$ et $\text{Ce}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ont établi que le cérium est dans un état de valence intermédiaire.

L'insertion de l'hydrogène dans Y_2Co_7 conduit à une distorsion orthorhombique pour $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_6$ et provoque l'apparition d'une transition métamagnétique.

Mots clés

Composés intermétalliques
Structure cristallographique
Diffusion des neutrons
Propriétés magnétiques

Anisotropie magnétocristalline
Hydrures
Spectroscopie d'absorption des rayons X
Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X

REZUMAT

Această lucrare este consacrată studiului proprietăților structurale și magnetice ale unor compuși intermetalici pe bază de elemente de pământ rar, cobalt și elemente p , derivând din structura de tip CaCu_5 .

Compușii $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ și Si) conservă structura cristalină de tip CaCu_5 , în timp ce, fazele $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ formează suprastructuri construite pe baza structurii de tip CaCu_5 . Prin difracție de neutroni s-a observat că Al, Ga și Si ocupă preferențial pozițiile $3g$ în structura de tip CaCu_5 . Substituția cobaltului cu fierului în compușii PrCo_4Al și PrCo_4Ga se efectuează preferențial în poziția $3g$.

Prezența elementelor M în compușii $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ modifică în mod semnificativ diagramele de fază magnetice. Măsurătorile de spectroscopie de absorpție de raze X realizate pentru fazele $\text{CeCo}_{5-x}\text{M}_x$ și $\text{Ce}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ au demonstrat că ceriul se află într-o stare de valență intermediară.

Insertia de hidrogen în Y_2Co_7 produce o deformare ortorombică și provoacă o tranziție metamagnetică pentru $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_6$.

Cuvinte cheie

Compuși intermetalici
Structuri cristalografice
Difuzie de neutroni
Proprietăți magnetice

Anizotropie magnetocristalină
Hidruri
Spectroscopie de absorpție de raze X
Dicroism magnetic circular de raze X

SUMMARY

This study is devoted to the structural and magnetic properties of intermetallic compounds of rare earth elements, cobalt and *p* elements, deriving from the CaCu₅ type structure.

The RCo_{5-x}M_x (M = Al, Ga and Si) phases preserve the CaCu₅ structure, whereas the R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} compounds form various superstructures. A preferential occupation of Al, Ga and Si atoms for the 3g site of the CaCu₅ structure was established by means of neutron diffraction. The iron for cobalt substitution in the PrCo₄Al and PrCo₄Ga compounds shows a preferential occupation for the 3g site.

The presence of M elements in the RCo_{5-x}M_x compounds modifies significantly the magnetic phase diagrams. X-ray absorption spectroscopy measurements performed for CeCo_{5-x}M_x and Ce_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} demonstrate that cerium shows an intermediate valence state.

Hydrogen insertion in Y₂Co₇ induces an orthorhombic distortion for the Y₂Co₇H₆ hydride. A metamagnetic transition is observed in this hydride.

Keywords

Intermetallic compounds
Crystallographic structure
Neutron diffraction
Magnetic properties
Magnetocrystalline anisotropy
Hydrides
X-ray absorption spectroscopy
X-ray magnetic circular dichroism