HAL
open science

Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et silicium

Natalia Coroian

▶ **To cite this version:**

Natalia Coroian. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et silicium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00290108

HAL Id: tel-00290108

https://theses.hal.science/tel-00290108v1

Submitted on 24 Jun 2008

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

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

THESE

présentée par

NATALIA COROIAN

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

ET DE L'UNIVERSITE BABES BOLYAI - CLUJ-NAPOCA

Discipline **: Physique**

Spécialité **: Physique des matériaux**

Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et silicium

Date de soutenance : 20 MAI 2008
Lieu de soutenance : Grenoble

Composition du jury

Pr. J. Déportes	Président
Pr. D. Avignant	Rapporter
Pr. E. Burzo	Rapporter
Pr. J. M. LeBreton	Rapporter
Pr. O. Isnard	Directeur de thèse
Pr. V. Pop	Directeur de thèse

Thèse préparée au département MCMF de l'Institut Néel, CNRS-UJF, Grenoble, France et à la Faculté de Physique, Université Babes Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie

Motto

PROBLEMS

Problems worthy
of attack
prove their worth
by hitting back.

Piet Hein

Remerciements

Cette thèse a été préparée en co-tutelle entre l'Université Joseph Fourier, Grenoble et l'Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca. Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du département MCMF du l'Institut Néel, Grenoble. Je tiens à remercier la direction de ce département de m'avoir accueillie.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Pr. Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier et Pr. Viorel Pop, Professeur à l'Université Babes-Bolyai pour leurs conseils et leur patience, qui m'ont permis de mener à terme mon travail.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail. Je remercie Pr. Jacques Déportes de l'Institut National Polytechnique, Grenoble, d'avoir bien voulu présider ce jury. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Messieurs Pr. Daniel Avignant de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et Pr. Jean-Marie Le Breton de l'Université de Rouen ainsi que Pr. E. Burzo de l'Université Babeş-Bolyai, Cluj Napoca qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Je souhaite remercier le personnel du pôle magnétométrie et du pôle instrumentation de l'Institut Néel, particulièrement : Eric Eyraud, Didier Dufeu, Denis Maillard, Richard Haettel, Jaques Marcus et Sebastian Pairis qui m'ont aidé pour bien mener mes expériences. Mes remerciements vont aussi à Dr. Maurice Guillot au Laboratoire des champs magnétiques intenses, Grenoble et Dr. Zdeněk Arnold de l'Institut de Physique, Prague, République Tchèque.

Et bien sûr, j'adresse un grand remerciement à mes amis, nouveaux et anciens, et à ma famille, notamment à MES PARENTS, pour leur soutien !

La thèse a été réalisée avec le support financier de : la Région Rhône Alpes, le Ministère des Affaires Étrangères de la République Française et les Universités Babes Bolyai de Cluj-Napoca et Joseph Fourier de Grenoble.

Table de matières

Introduction.……... 1

Chapitre 1 Particularités des composés R-Co et R-Co-X……..... 5

1.1 La série R-Co ……...…… 7

1.2 Les composés RCo_5……...…… 10

1.3 Les composés formés à partir de RCo_5……...…….. 14

Bibliographie…… 18

Chapitre 2 Techniques et méthodes expérimentales…….……. 21

2.1 Préparation des échantillons…….. 23
2.1.1 Synthèse…… 23
2.1.2 Recuit…… 25

2.2 Diffraction de rayons X…….…… 25
2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre……... 26
2.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre orientée en champ magnétique……. 27

2.3 Diffraction de neutrons……. 28
2.3.1 Diffraction neutronique sur poudre.…….. 29

2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)……. 32

2.5 Magnétométrie en gradient…… 34
2.5.1 Thermo-balance de type Faraday…….……. 34
2.5.2 Thermo-balance de type Weiss…….…… 35

2.6 Magnétométrie par extraction…… 36
2.6.1 Magnétométrie unidimensionnelle par extraction……. 36
2.6.2 Magnétométrie polaire par extraction……... 37
2.6.3 Magnétométrie par extraction sous pression……. 40

2.7 Susceptométrie en courant alternatif…….. 40

2.8 Analyse des données ……...…….. 41
2.8.1 Données de diffraction. La Méthode de Rietveld……. 41
2.8.2 Données magnétiques……... 44

Bibliographie…… 45

Chapitre 3 Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$…… 47

3.1 Formation des composés $RCo_{5-x}Si_x$……...…… 49

3.2 Observations sur la stabilité des composés $RCo_{5-x}Si_x$……...…… 57

3.3 Propriétés structurales de composés $RCo_{5-x}Si_x$…….. 62
3.3.1 Propriétés à 300K……..……...…… 62
3.3.2 Evolution thermique des propriétés cristallographiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1…….. 70

3.4 Conclusions……...……. 77

Bibliographie…… 78

Chapitre 4 Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$…… 79

4.1 Equations et relations utilisées……... 82

4.2 Caractérisation magnétique du composé intermétallique YCo_4Si……. 87
4.2.1 Température d'ordre magnétique du composé YCo_4Si…… 87
4.2.2 Mesures d'aimantation du composé YCo_4Si…… 89
4.2.3 Anisotropie magnétocristalline du composé YCo_4Si…… 92
4.2.4 Effets magnétostrictifs induits dans le composé YCo_4Si…….. 94
4.2.5 Comportement paramagnétique du composé YCo_4Si……... 96
4.2.6 Etude par diffraction neutronique du composé YCo_4Si…… 97

4.3 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $PrCo_{5-x}Si_x$……. 100
4.3.1 Température d'ordre magnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$……. 100
4.3.2 Mesures d'aimantation des composés $PrCo_{5-x}Si_x$……. 102
4.3.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $PrCo_{5-x}Si_x$…… 104
4.3.4 Comportement paramagnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$ …….……. 108
4.3.5 Etude par diffraction neutronique du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$……. 110

4.4 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $NdCo_{5-x}Si_x$……... 115
4.4.1 Température d'ordre magnétique des composés $NdCo_{5-x}Si_x$…… 115
4.4.2 Mesures d'aimantation du composé $NdCo_4Si$……..... 117
4.4.3 Anisotropie magnétocristalline du composé $NdCo_{5-x}Si_x$…….. 119
4.4.4 Comportement paramagnétique du composé $NdCo_4Si$……..……..... 121

4.5 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $SmCo_{5-x}Si_x$……... 122
4.5.1 Température d'ordre magnétique des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…… 122
4.5.2 Mesures d'aimantation des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…….…... 123
4.5.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…….…….. 126
4.5.4 Coercitivité dans les composés $SmCo_{5-x}Si_x$……..... 127

4.6 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $GdCo_{5-x}Si_x$……... 129
4.6.1 Température d'ordre magnétique des composés $GdCo_{5-x}Si_x$…… 129

4.6.2 Mesures d'aimantation des composés $GdCo_{5-x}Si_x$……... 131
4.6.3 Anisotropie magnétique des composés $GdCo_{5-x}Si_x$…….. 135

4.7 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $TbCo_{5-x}Si_x$…… 136
4.7.1 Température d'ordre magnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 136
4.7.2 Mesures d'aimantation des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 137
4.7.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…….. 140
4.7.4 Comportement paramagnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…….. 141
4.7.5 Etude par diffraction neutronique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 143

4.8 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $DyCo_{5-x}Si_x$……... 150
4.8.1 Température d'ordre magnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…… 150
4.8.2 Mesures d'aimantation des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…… 151
4.8.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…….. 154
4.8.4 Comportement paramagnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…….. 155

4.9 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $HoCo_{5-x}Si_x$……... 156
4.9.1 Température d'ordre magnétique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$ …….. 156
4.9.2 Mesures d'aimantation des composés $HoCo_{5-x}Si_x$…… 157
4.9.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $HoCo_{5-x}Si_x$…….. 161
4.9.4 Comportement paramagnétique des composés $HoCo_5Si_x$…… 164
4.9.5 Etude par diffraction neutronique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$……... 165

4.10 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $ErCo_{5-x}Si_x$…….. 172
4.10.1 Température d'ordre magnétique des composés $ErCo_{5-x}Si_x$ …….. 172
4.10.2 Mesures d'aimantation des composés $ErCo_{5-x}Si_x$……... 173
4.10.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $ErCo_{5-x}Si_x$…….. 179
4.10.4 Comportement paramagnétique du composés $ErCo_4Si$…….. 180
4.10.5 Etude par diffraction neutronique du composé $ErCo_4Si$……. 181

4.11 Analyse globale et discussions sur le comportement magnétique des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$……... 183

4.12 Conclusions…….. 194

Bibliographie…… 195

Conclusion Générale…….. 199

Symboles et Abréviations……..… 205

Introduction

Cela fait quelques dizaines d'années qu'un intérêt particulier a été porté à l'étude des composés intermétalliques à base de lanthanides (R) et de métaux de transitions 3d (T).

Un certain nombre de composés, citons sans être exhaustif : RCo_5, $R_2Fe_{14}B$, $R_2Fe_{17}N_3$…, possèdent des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles (température de Curie bien au dessus de l'ambiante, aimantation élevée, forte anisotropie magnétocristalline) et sont largement utilisés à des fins d'applications technologiques. L'origine de l'intérêt de la communauté scientifique pour ces composés remonte à la découverte des composés RCo_5 il y a plus de 40 ans. Ces derniers constituent désormais des composés modèles combinant le magnétisme localisé des éléments R et celui moins localisé, voire itinérant, des éléments de transition, ce qui conduit à un ensemble de propriétés remarquables qui ont permis l'émergence des aimants permanents à haute performance. Le développement de ces applications a stimulé de nombreuses recherches pour approfondir la compréhension du magnétisme de ces systèmes. Mais la compréhension de leurs propriétés intrinsèques est toujours d'actualité si on en juge par le nombre d'études menées actuellement sur ces matériaux, qu'elles concernent les propriétés magnétoélastiques [ROS06, KOU08], les interactions d'échanges [KUZ04, SKO05], la structure électronique [MIL07,YEH08] ou l'anisotropie magnétocristalline [LAR03, OPH05].

Au-delà des binaires RCo_5 , l'étude des phases obtenues par substitution $RCo_{5-x}M_x$ fait aussi l'objet de recherches, en particulier lorsque l'élément M est un élément p : Al, Ga ou B (colonne IIIB)[THA96, IDO90, IDO91, PED87, CHA00]. Si la cristallographie des phases au bore est particulièrement riche, ce n'est pas la seule motivation de ces travaux menés de par le monde. En effet au sein de ces composés, les liaisons chimiques sont complexes puisqu'elles manifestent à la fois des caractéristiques métalliques, covalentes et ioniques. Ainsi l'influence de ces éléments p, à priori non magnétiques, sur le magnétisme de ces composés peut être sondée à travers l'effet de l'environnement atomique et de la liaison chimique. Alors que la plupart des études menées à ce jour concernent la substitution du cobalt par des éléments avec un seul électron p tel que Al, Ga ou B, nous avons choisi de concentrer notre étude sur la substitution Si/Co, le silicium ayant deux électrons p.

Avant de présenter les résultats obtenus pour $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, un bref rappel des propriétés structurales et magnétiques des composés binaires RCo_5 et pseudo binaires $RCo_{5-x}M_x$ M=Al, Ga, B est fait dans le premier chapitre. Cette présentation a pour but de mettre en évidence l'influence de chacun de ces éléments (ayant un seul électron p) sur la formation, la structure et surtout sur le magnétisme de RCo_5.

Les nombreuses techniques et méthodes expérimentales utilisées dans l'étude des composés $RCo_{5-x}Si_x$ sont présentées dans le deuxième chapitre.

Les résultats obtenus sur $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 sont présentés dans les chapitres trois et quatre, qui décrivent respectivement les propriétés structurales et les propriétés magnétiques macro et microscopiques. Dans ces deux chapitres, il est démontré que la présence d'un électron p supplémentaire induit des modifications particulières, surtout au niveau du magnétisme.

Finalement, la synthèse des résultats obtenus dans ce travail de thèse est présentée dans une conclusion générale.

Bibliographie

[CHA00] C. Chacon, O. Isnard, *J. Solid Stat. Chem.* **154** (2000) 242

[IDO90] H. Ido, W. E. Wallace, T. Suzuki, S.F. Chang, V. K. Sinha, , S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, **67**(9) (1990) 4638

[IDO91] H. Ido, K. Konno, T. Ito, S.F. Chang, S. G. Sankar, W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **69**(8) (1991) 5551

[KOU08] D. Koudela, U. Schwartz, H. Rosner, U. Burkhardt, A. Handstein, M. Hanfland, M. D. Kuz'min, I. Opahle, K. Kopernik, K.-H. Muller, M. Richter, *Phys. Rev.B*, **77** (2008) 024411

[KUZ04] M. D. Kuz'min, Y. Skourski, D. Eckert, M. Richter, K.-H. Muller, K. P. Skokov, I. S. Tereshina, *Phys. Rev.B*, **70** (2004) 172412

[LAR03] P. Larson, I.I. Mazin, *J. Magn. Magn. Mater*., **264**(1) (2003) 7

[MIL07] G. I. Miletic, Z. Blazina, *J. Solid State Chem.*, **180** (2007) 604

[OPH05] I. Opahle, M. Richter, M. D. Kuz'min, U. Nitzche, K. Kopernik, L. Schramm, *J. Magn. Magn. Mater*., **290-291** (2005) 374

[PED87] A.T. Pedziwiatr, S. Y. Jiang, W.E. Wallace, E. Burzo, V. Pop *J. Magn. Magn. Mater*., **66** (1987) 69

[ROS06] H. Rosner, D. Koudela, U. Schwartz, A. Handstein, M. Hanfland, I. Opahle, K. Kopernik, M. D. Kuz'min, K.-H. Muller, J. A. Mydosh, M. Richter, *Nature Physics*, **2** (2006) 469

[SKO05] Y. Skourski, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, M. Richter, D. Eckert, I. S. Tereshina, K.-H. Muller, *J. Magn. Magn. Mater*., **290-291** (2005) 435

[THA96] C. V. Thang, P. E. Brommer, J. P. Colpa, E. Brück, A. A. Menovsky, N. P. Thuy, J. J. M. Franse, *J. Alloys Compounds*, **245** (1996) 100

[YEH08] S. Yehia, S. H. Aly, A. E. Aly, Comp. Mater. Science, **41** (2008) 482

Chapitre 1

Particularités des composés R-Co et R-Co-M

1.3 La série R-Co ……...……... 7

1.4 Les composés RCo_5……...……. 10

1.3 Les composés formés à partir de RCo_5……...……. 14

Bibliographie…….. 18

1.1 La série R-Co

Les composés intermétalliques R-T combinent deux types d'atomes différents, les lanthanides (R) d'une part et les éléments de transition, dont le cobalt, d'autre part.

Les lanthanides (R) sont les éléments chimiques caractérisés par une structure électronique incomplète au niveau 4f ([Xe] $4f^n$ $5d^1$ $6s^2$). Ils ont un numéro atomique (Z) compris entre 57 et 71 et possèdent un rayon atomique assez grand de l'ordre de 1,8 Å. Le rayon atomique diminue avec l'augmentation de Z, phénomène connu sous le nom de contraction des lanthanides. Comme la couche électronique externe (5d-6s) ne varie pas dans la série, les lanthanides ont des comportements chimiques similaires. En ce qui concerne le cobalt (Co), c'est un élément de transition 3d ([Ar]$3d^7 4s^2$) et sa dimension est nettement plus petite (r_{Co}=1,25Å). Dans le système binaire R-Co il se forme 14 composés intermétalliques (R_3Co, R_5Co_2, $R_{24}Co_{11}$, $R_{12}Co_7$, R_4Co_3, $RCo_{0,85}$, R_2Co_3, RCo_2, RCo_3, R_2Co_7, R_5Co_{19}, RCo_5, R_2Co_{17}, RCo_{13}) qui ont des structures assez diverses [BUR90]. Cette abondance de composés intermétalliques et de structures dans le système R-Co est probablement due à la différence significative de taille entre les deux types d'atomes, R et Co, ce qui permet un large éventail d'arrangements atomiques [BUS80]. La différence significative d'electronégativité entre R et Co favorise la formation de liaisons R-Co. Malgré les similitudes chimiques entre les lanthanides, ces composés intermétalliques ne se forment pas tous pour tous les lanthanides (figure 1.1).

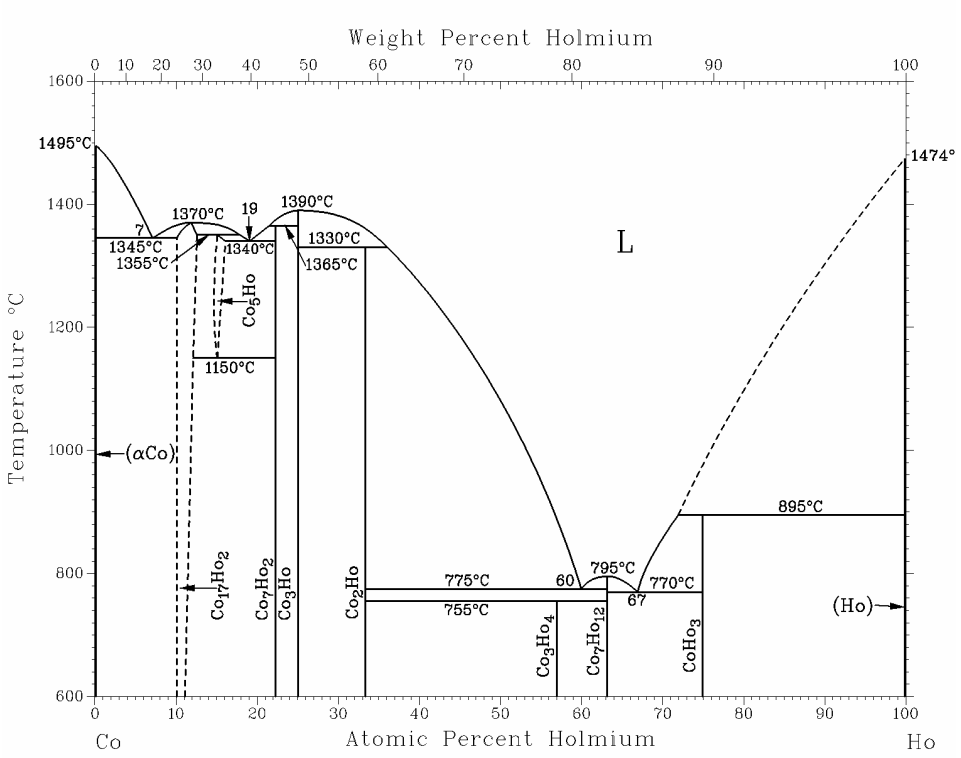


Figure 1.1 Exemple de diagramme de phase binaire R-Co [BIN96].

La couche incomplète 4f des lanthanides est interne ce qui fait que ces éléments ont des moments magnétiques bien localisés. Par contre la couche électronique 3d du Co est externe, les électrons portant le magnétisme ont donc un certain degré de délocalisation. Les systèmes binaires R - Co présentent donc un grand intérêt du point du vue magnétique, car ils

présentent une grande variété de comportements issue de la coexistence de ces deux types de magnétisme. La formation des composés intermétalliques dans un aussi grand nombre de stœchiométries et avec plusieurs éléments R offre la possibilité d'une large étude de l'interaction 4f-3d. Il a été trouvé que les spins 3d de Co sont couplés antiparallèlement avec le spin 4f [BUS80] et le signe de ce couplage ne dépend pas du voisinage local ou des distances inter atomiques. Ce couplage se réalise via l'interaction d'échange indirecte RKKY [RUD54, KAS56, YOS57, BRO93]. Dans le cas de Pr, Nd et Sm, le couplage entre le moment orbital et le moment de spin est négatif ce qui fait que les moments magnétiques de Co et R sont parallèles dans ces composés R-Co (figure 1.2a). Les lanthanides Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm ont un couplage positif entre le moment orbital et celui de spin ce qui fait que les moments magnétiques de Co et R sont disposés antiparallèlement (figure 1.2b). Dans le cas des composés avec La ou Lu, les propriétés magnétiques sont données seulement par les électrons 3d de Co, car l'ion La^{3+} a une couche 4f vide et l'ion Lu^{3+} a la couche 4f pleine. Une situation similaire est rencontrée dans les composés avec Ce^{4+} ou Y^{3+}.

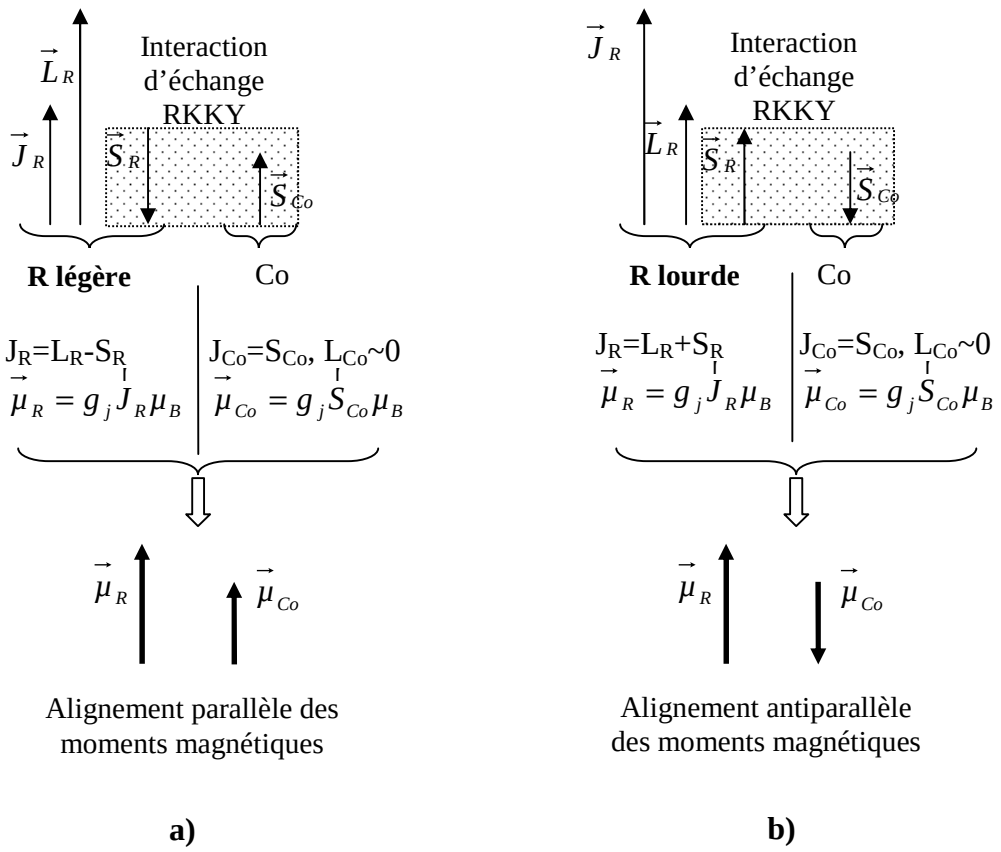


Figure 1.2 Types de couplages magnétiques pour les composés intermétalliques R-Co.

L'yttrium n'est pas un lanthanide mais dans le système Y-Co, il se forme des composés similaires avec ceux rencontrés dans les systèmes R-Co. Comme les composés Y-Co ont des comportements similaires aux R-Co, ils sont souvent inclus dans les études des composés R-Co, car ils offrent des informations sur le magnétisme du sous réseau de Co en l'absence d'un lanthanide magnétique. Le moment magnétique de Co est sensible au voisinage (3d=couche externe), donc le comportement magnétique des composés R-Co est varié, en fonction de la

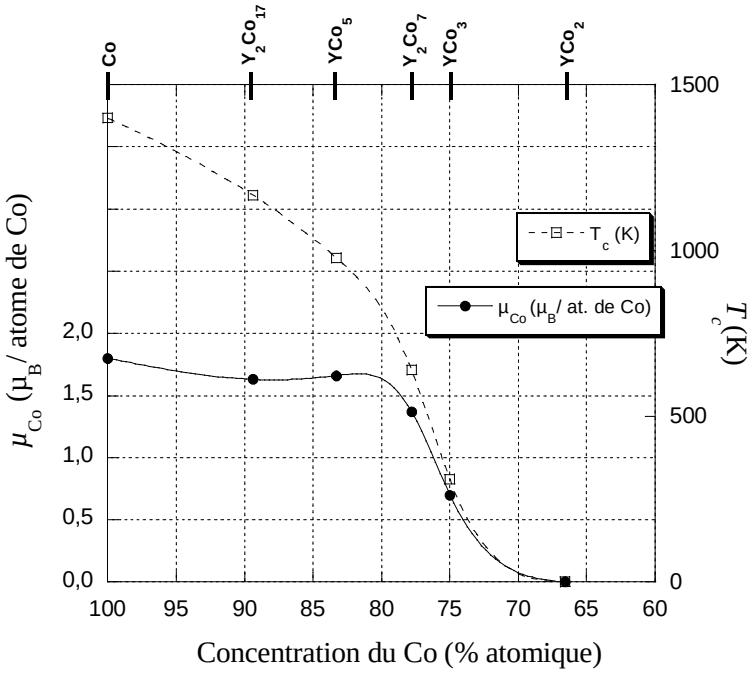


Figure 1.3 Evolution du moment magnétique moyen du cobalt à 4 K et de la température de Curie en fonction de la concentration de cobalt dans les composés binaires Y-Co. A titre indicatif, les composés définis sont indiqués en haut de la figure.

structure et de la stœchiométrie du composé R-Co. La figure 1.3 montre clairement l'influence du voisinage sur le moment magnétique de Co dans les phases Y-Co. La température de Curie, T_c, des phases R-Co est déterminée par les interactions d'échange existantes dans le composé : Co-Co, R-Co et R-R. Les interactions d'échange R-R sont très faibles et leur contribution est négligeable. Dans cette approximation, T_c dépend seulement des deux autres interactions. De façon analytique cette dépendance est donnée par (dans l'hypothèse du champ moléculaire) [BUS03] :

$$T_c = \frac{1}{2}\left(T_{CoCo} + \sqrt{T_{CoCo}^{\ 2} + 4T_{CoR}^{\ 2}}\right) \tag{1.1}$$

où $T_{CoCo} = n_{CoCo} C_{Co}$ est la contribution de l'interaction Co-Co, tandis que $T_{RCo} = n_{RCo}\sqrt{C_{Co} C_R}$ est la contribution de l'interaction Co-R (avec n_{CoCo} et n_{RCo} les coefficients d'échange et C_{Co}, C_R les constantes de Curie correspondantes).

1.2 Les composés RCo_5

Tout comme les composés R_2Co_{17}, les composés RCo_5 ont des propriétés magnétiques dures très intéressantes : température de Curie élevée, aimantation à saturation à 300 K et une anisotropie magnéto cristalline importante [NES61, VEL68, TIE91]. Grâce à ces propriétés remarquables, ils sont utilisés comme des aimants permanents, depuis plus de 40 ans [MAR71]. Les composés RCo_5 se forment pour tous les lanthanides et Y [BIN96], mais la plupart ne sont stables qu'à haute température [BUS77, BIN96]. Les expériences menées jusqu'à présent montrent que les composés avec des éléments plus petits Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er se forment dans un intervalle de stœchiométrie (5 ; 5+x), leur formule est donc RCo_{5+x}. La valeur limite de x dépend du composé et de la température [BIN96] (figure 1.1). Il semble que pour les composés avec un élément de terre rare lourd[1] l'excès de Co est nécessaire pour la formation de la structure [YOS88]. Les composés RCo_5 ont une structure hexagonale, de type $CaCu_5$ (symétrie P6/mmm)[2], figure 1.4a. Les atomes de cobalt sont situés dans les positions 2c et 3g et les atomes de lanthanide dans les sites 1a (leurs coordonnées et les distances entre sites sont présentées dans le tableau 1.1). Dans le cas des composés RCo_{5+x}, les atomes de cobalt en excès sont localisés dans des sites 2e. Leur distribution est de telle façon qu'ils forment des paires autour des positions 1a (figure 1.4b). Dans ce cas, ces derniers sites ne sont pas occupés par des atomes de terre rare. Donc ces paires, dans un certains sens, peuvent être considérées comme « substituées » aux atomes R, d'où le nom de paires de substitution[3]. Ainsi la formule chimique d'un tel composé peut être écrite comme $R_{1-s}Co_{5+2s}$. Lorsque le rapport (r) entre le rayon de la terre rare et celui des atomes de Co diminue, les distances entre atomes de Co de deux couches consécutives deviennent tres courtes et la structure est moins stable. Le remplacement d'un atome R par une paire d'atomes de Co placée parallèlement à l'axe **c**, permet de stabiliser la phase en augmentant la distance entre les atomes Co appartenant à des couches (0 0 l) différentes. Plus le rapport r est faible, plus le nombre des paires de substitution nécessaires à la stabilité de la phase est important, et plus le déplacement en stœchiométrie, qui en résulte, est grand. Pour une terre rare donnée il existe souvent un important domaine d'homogénéité ; il correspond au nombre des paires de substitution que peut contenir une structure [DEP77]. La structure autour de cette « substitution » présente un degré de distorsion [DEC82]. Ces paires Co-Co ont aussi été observées dans la structure R_2Co_{17}, dans laquelle elles occupent des positions fixes [FRA93, DEC82] et peuvent s'ordonner. Dans les composés RCo_5, la maille élémentaire hexagonale est décrite par les paramètres de maille *a* et *c*. La valeur du paramètre de maille *a* a une variation importante dans la série, en comparaison avec la valeur du paramètre *c* (figure 1.5). Il a été montré que le paramètre *a* augmente avec la rayon de la terre rare [DEP77]. Ce comportement indique que le paramètre *a* est dicté par des distances inter atomiques entre R et Co dans le plan de base. La variation de la distance R-Co avec R peut être due à la variation d'electronégativité de R dans la série des lanthanides [RAY77] ou/et à la variation de taille de l'atome R dans la série des lanthanides [PEA80]. La valeur du paramètre de maille *c* est déterminée par la dimension de Co et des distances Co-Co, puisqu'elle varie peu avec R [PEA80] (figure 1.5 b). En raison de la forme allongée de la paire de substitution,

---

[1] Terre rare = lanthanide; éléments de terres rares légers = R^{4f^n}, n<7 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) ; éléments de terres rares lourds = R^{4f^n}, n≥7 (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

[2] La phase $CaCu_5$ est appelée aussi phase de Haucke [HAU40]

[3] Ces paires sont connues aussi sous le nom anglais de « dumb-bell » ou haltère dans la littérature de spécialité

le paramètre de maille *c* de RCo_5 avec R lourde augmente progressivement avec le nombre des paires de substitution [DEP77]. Une structure $CaCu_5$ idéale a un rapport $(c/a)=(2/3)^{1/2}$ et les structures des RCo_5 se rapprochent de cette valeur.

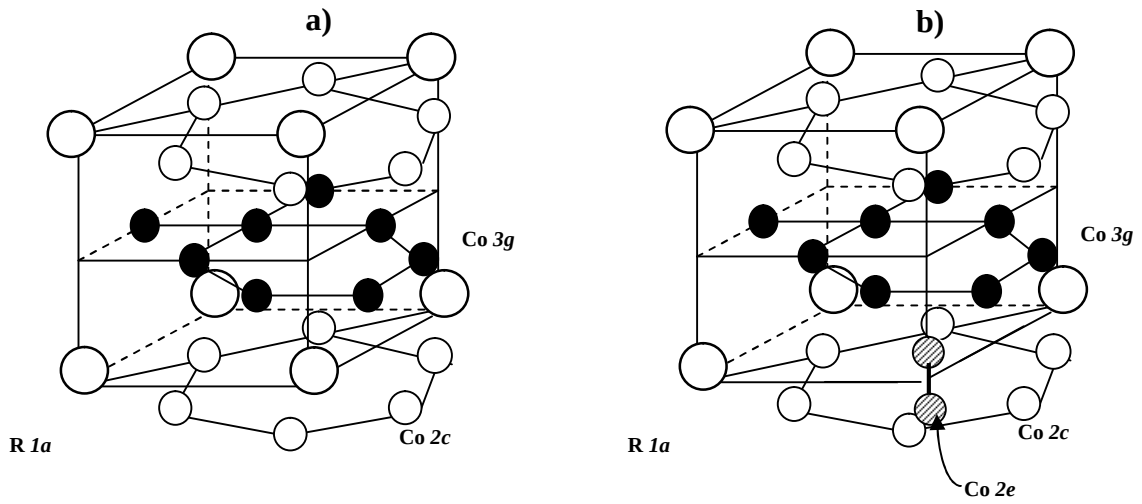


Figure 1.4 a) Structure des composés RCo_5; **b)** Position des paires de substitution dans une composé RCo_{5+x}.

a)

Site	Position du site	Symétrie du site
1a	(0, 0, 0)	6/mmm
2c	(1/3, 2/3, 0)	6m2
3g	(1/2, 0, 1/2)	mmm
2e	(0, 0, z)	6mm

b)

d_{1a-1a}	c
d_{1a-2c}	$a/\sqrt{3}$
d_{3g-1a}	$((c^2+a^2)^{1/2})/2$
d_{3g-2c}	$((a^2/3+c^2)^{1/2})/2$
d_{3g-3g}	$a/2$
d_{2c-2c}	$a/\sqrt{3}$

Tableau 1.1 a) Caractéristiques des sites atomiques dans la structure RCo_5 [HAH92]; **b)** Distances les plus courtes entre les sites en fonction des paramètres de maille *a* et *c*.

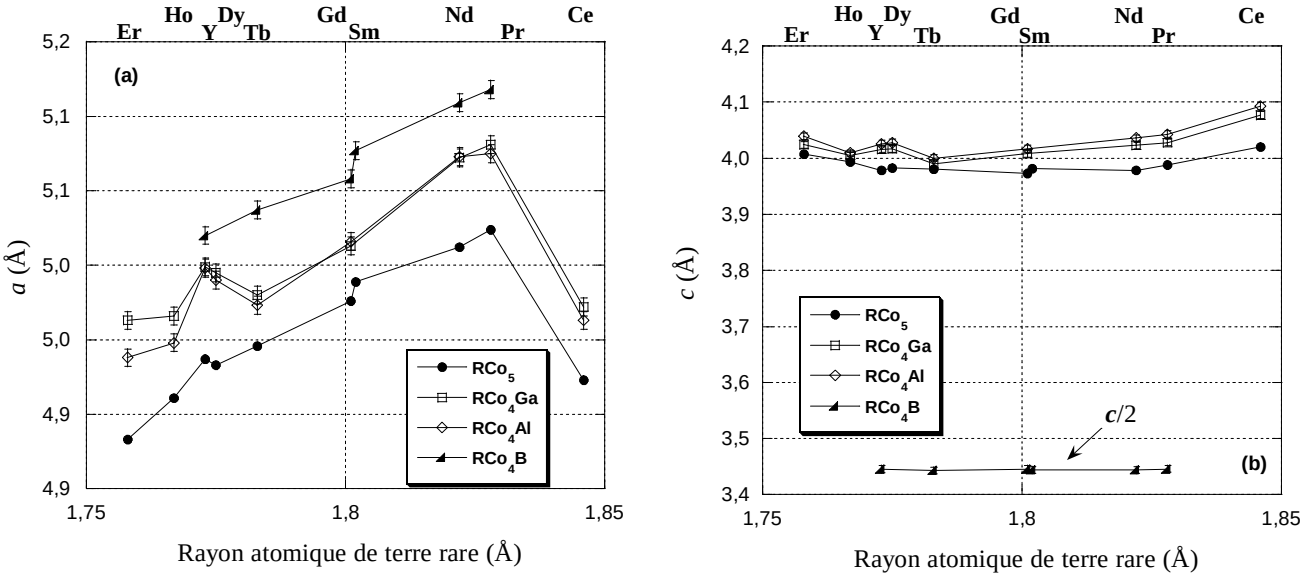


Figure 1.5 Evolution des paramètres de maille *a* **(a)** et *c* **(b)** en fonction du rayon atomique de l'élément de terre rare dans la série RCo_5 [LEM66] et RCo_4M, M=Al, Ga et B [ZLO02-1, PED87, CHA00]. L'écart à la linéarité observé, dans le cas de paramètre *a* des composés avec Ce, est due au fait que cet atome a une valence différente.

Du point de vue magnétique les interactions d'échange Co-Co sont les plus fortes, suivies par les interactions R-Co, tandis que les interactions R-R sont très faibles. La dominance des interactions Co-Co induit des températures de Curie assez élevées dans les composés RCo_5 (T_c ~1000 K) [LEM66, TAT71, YOS88, KON93]. Le moment de Co dans ces composés est proche de celui rencontré dans Co pur (autour de 1,64 μ_B à 4 K) [FRA93]. En ce qui concerne les moments magnétiques des lanthanides dans RCo_5, ils sont, pour la plupart, égaux aux moments théoriques des ions R^{3+}. Exception faite pour les Pr et Nd qui ont des moments magnétiques inférieurs au R^{3+}, à cause de l'hybridation 4f-5d [KAN97, GIV99]. L'aimantation à 4 K est assez importante dans les composés avec terres rares légères, composés qui sont ferromagnétiques, et très petite dans les composés avec terres rares lourdes (composés ferrimagnétiques). Les composés RCo_5 montrent une anisotropie magnétocristalline très importante [4] [BUS77, PAR88]. Elle est principalement due à l'important couplage spin orbite de R. Les atomes de Sm et Er ont une anisotropie axiale pendant que Pr, Nd, Tb, Dy, Ho ont une anisotropie planaire dans RCo_5 [GRE73]. Le sous réseau de Co présente une importante anisotropie axiale dans ces composés. Ce fait est dû à un fort couplage entre le spin et le moment orbital non négligeable de Co[5]. Mais le Co situé dans le site 2c (Co_{2c}) et le Co situé sur le site 3g (Co_{3g}) n'ont pas la même anisotropie : le Co_{2c} a une anisotropie axiale, pendant que Co_{3g} a une anisotropie planaire [STR79]. Cette différence de comportement est due au voisinage différent des deux sites cristallographiques

[4] Anisotropie axiale = les moments magnétiques préfèrent l'alignement parallèle avec l'axe **c**; anisotropie planaire les moments magnétiques préfèrent l'alignement perpendiculaire à l'axe **c**, donc ils sont situés dans le plan (**a**, **b**).

[5] Il est souvent considéré que le moment magnétique de Co est dû seulement au spin (figure 1.2). Ce comportement est connu comme « le gel du moment orbital » - Van Vleek dans une environnement cristallin de haute symétrie. Mais des mesures neutroniques ont démontré l'existence d'un moment orbital significatif sur Co [SCH80, GIV83] dans les structures RCo_5.

et montre la « sensibilité » du magnétisme 3d à son environnement (3d=couche externe). Le moment orbital de Co_{2c} est plus fort que pour Co_{3g} ce qui explique le comportement globalement axial du sous réseau de Co [STR79, SCH80, GIV83, STE01]. Ainsi les composés RCo_5 ont soit une forte anisotropie axiale dans tout l'intervalle d'ordre magnétique (cas de : YCo_5, $LaCo_5$, $CeCo_5$, $GdCo_5$, $SmCo_5$, $ErCo_5$) soit ils présentent une compétition entre l'anisotropie planaire de R et celle axiale de Co, compétition dominée par l'un ou l'autre en fonction de la température (cas de : $PrCo_5$, $NdCo_5$, $TbCo_5$, $DyCo_5$, $HoCo_5$) [TAT71, GRE73, OKA73, KLE75, TIE91]. En général à basse température l'anisotropie de R est dominante et à haute température, l'anisotropie de Co prend le dessus. Quand l'anisotropie des deux sous réseaux a des valeurs proches, des structures magnétiques coniques sont observées pour certains composés RCo_5. Parfois dans ces structures la colinéarité entre les moments magnétiques de Co et R n'est pas respectée ($PrCo_5$, $HoCo_5$) [DEC82, IBA91]. Il existe donc des réorientations de spins induites par la température pour certaines RCo_5, mais des réorientations des spins induites par le champ magnétique peuvent être aussi observées [AST80, PAR8]. La présence simultanée d'un important couplage spin orbite pour R et pour le Co et des interactions d'échanges fortes peuvent conduire dans quelques cas à l'apparition de comportements magnétostrictifs spontanés[6] à la réorientation de spin et à la transition ordre-désordre magnétique [AND85, AND91, AND95]. Dans plusieurs composés RCo_5 un phénomène INVAR[7] a aussi été observé [AND95].

[6] Magnétostriction = la modification de la forme ou des dimensions d'un échantillon due à la modification de l'état magnétique de l'échantillon; magnétostriction spontanée = la magnétostriction due à la modification thermique de l'état magnétique.

[7] Phénomène Invar = très faible expansion thermique du réseau cristallin dans un intervalle thermique grand, due à des contraintes magnétiques. Pour plus d'informations se reporter à [WEI63, SCH99].

1.3 Les composés formés à partir de RCo_5

Motivé par un intérêt pratique (l'amélioration des propriétés magnétiques) ou par l'intérêt fondamental (par exemple l'étude de l'interaction 3d-4f), plusieurs études ont été faites sur des composés obtenus par substitution à partir de la formule RCo_5, tout en gardant cette stœchiométrie 1 : 5. Par exemple la substitution d'une terre rare par une autre terre rare $R_{1-x}R'_x Co_5$ [YER80-1, YER80-2, AND82, YER82, YER83-1, YER83-2, PAR88], la substitution de Co avec d'autres éléments d $RCo_{5-x}T_x$ T= Ni, Fe, Cu, [CHU83, LAR04] ou éléments p $RCo_{5-x}M_x$ M= Al, Ga, B, Si [THA96, IDO90, IDO91, PED87, CHA00, BUR97, THA99, MIN04] ou une substitution mixte $R_{1-x}R'_xCo_{5-y}M_y$ [GAM95, BUR97].

L'introduction des éléments IIIB et IVB dans les composés RCo_5 présente un intérêt spécial, car elle permet d'observer la modification du magnétisme 3d en présence d'élément p. Les composés obtenus sont soit des composés pseudo binaires[8] soit des composés ternaires[9], selon l'élément p et le taux de substitution.

La substitution M/Co, M= Al, Ga dans les RCo_5 induit la formation des composés pseudo binaires ($RCo_{5-x}Al_x$, $0<x<1,5$ [IDO90, MOZ95, THA96] et $RCo_{5-x}Ga_x$ $0<x<2$ R sauf Y, Ce [ROU92, ZLO02]) ou ternaires (RCo_3Ga_2, R= Y, Ce [FRE85, SCH94] ou $RCoAl_4$, R= La, Ce, Pr [DHA95, TUN99, SCH01]).

Du point de vue structural, les composés pseudo binaires $RCo_{5-x}M_x$ M=Al, Ga gardent la structure $CaCu_5$ mais elle est déformée par rapport à la structure RCo_5 d'origine [ZLO02-1]. Les paramètres de maille *a et c* augmentent, mais en proportions différentes (figure 1.5). L'augmentation est due au fait que les atomes de substitution (Ga, Al) ont une taille plus grande que celle de Co (R_{Al}=1,43Å R_{Ga}=1,35Å, R_{Co}=1,25Å [10]). L'augmentation du paramètre *a* avec l'augmentation de la taille de l'élément de terre rare rencontré pour les phases RCo_5 peut être retrouvée dans ces composés substitués avec Al et Ga. La substitution Al/Co a lieu exclusivement sur le site 3g, pendant que la substitution Ga/Co a lieu sur les deux sites de Co (2c et 3g), mais avec une nette préférence pour le site 3g [ZLO02-2, KLO03]. Cette préférence pour le site 3g a été expliquée par le fait que le site 3g a un volume plus grand que le site 2c. Du point de vue magnétique, l'introduction de Al ou Ga provoque une diminution de l'aimantation à 4 K dans le cas de composés ferromagnétiques et une augmentation dans le cas de composés ferrimagnétiques. Cet effet est dû à la réduction du nombre d'atomes magnétiques et de moment magnétique de Co [ZLO02-1]. Une autre conséquence de la substitution est la réduction de la température de Curie due à l'affaiblissement de l'interaction d'échange Co-Co. Le moment magnétique de Co est aussi réduit dans les composés substitués. Tous ces effets sont proportionnels au taux de substitution (x). L'anisotropie magnéto cristalline est elle aussi significativement modifiée par l'introduction des atomes de Ga et Al. Un premier signe est l'augmentation de la température de réorientation de spin, observée dans certains composés $RCo_{5-x}M_x$. L'anisotropie axiale du sous réseau de Co est affaiblie, malgré

[8] Composé pseudo binaire = composé de substitution formé par le remplacement partiel d'une type d'atome par une autre dans une composé binaire ($A_xB_y \rightarrow A_xB_{y-z}C_z$) et le composé nouveau garde la structure du composé binaire d'origine.

[9] Composé ternaire = composé formé par trois éléments différents qui a une structure cristallographique caractéristique; selon divers auteurs [BUS80] un composé pseudo binaire dans lequelle la substitution a lieu de manière ordonnée (l'élément « C » est situé dans la même position cristallographique dans toutes les cellules) peut être considéré comme un composé ternaire.

[10] Les valeurs données ici sont pour des atomes Al et Ga situés dans une matrice de Co, voir la référence [TEA68].

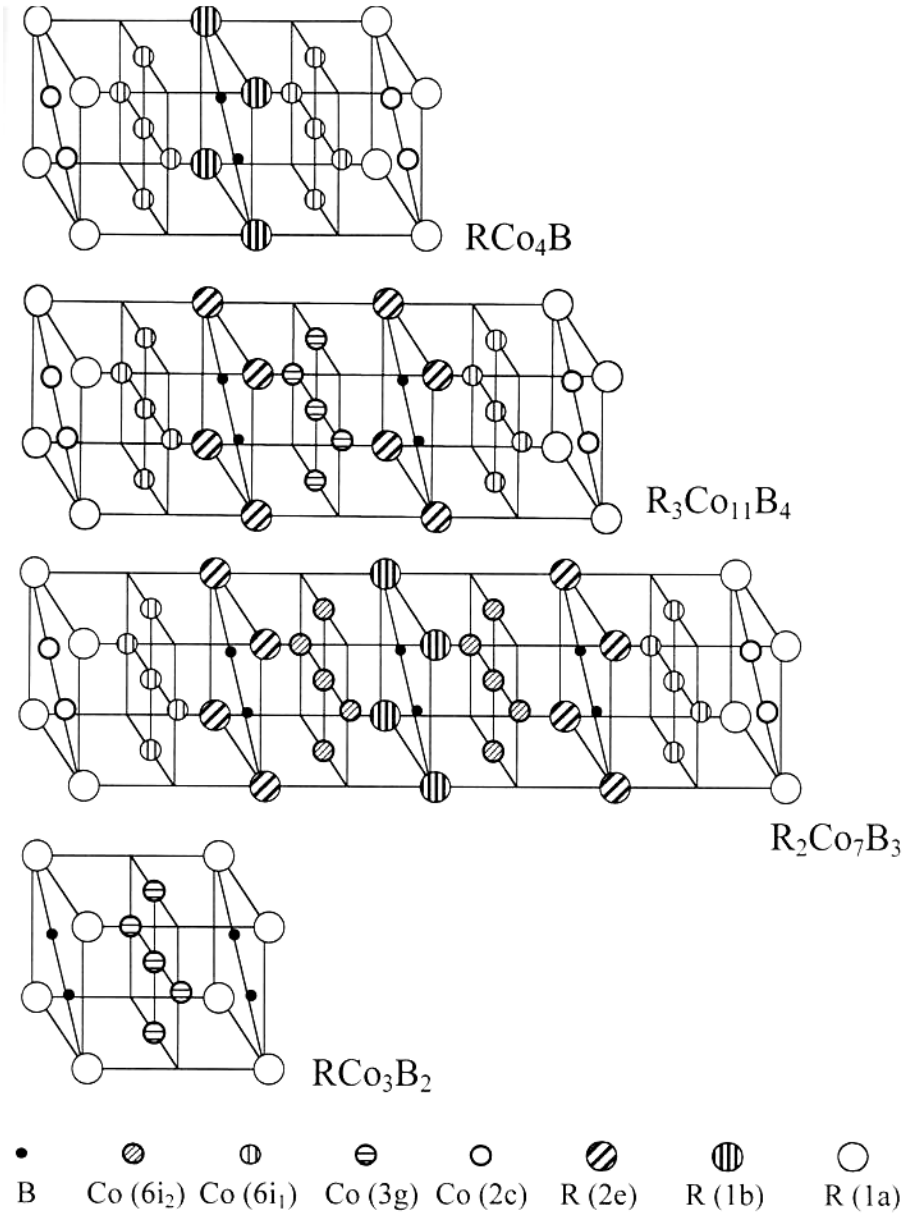


Figure 1.6 Structures des composés ternaires $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ n=0, 1,2, 3, ∞ [CHA00].

Site	Position du site	Symétrie du site
1a	(0, 0, 0)	6/mmm
1b	(0, 0, 1 /2)	6/mmm
2c	(1/3, 2/3, 0)	6m2
3g	(1/2, 0, 1/2)	mmm
2e	(0, 0, z)	6mm
6i	(1/2, 0, z)	2mmm

Tableau 1.2 Positions des sites cristallographiques et leurs symétries dans la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ n=0, 1,2, 3, ∞ [HAH92].

le fait que la substitution a lieu surtout sur le site de Co dont l'anisotropie est planaire. Cela montre que l'anisotropie magnétique des atomes Co_{2c} diminue significativement suite à la modification du voisinage. De plus des processus d'aimantation de premier ordre (FOMP[11]) sont observés en dessous de 60 K pour $PrCo_4M$, M=Al et Ga, aux champs magnétiques autour de 6 T et 3,6 T, selon le composé. La présence de Al et Ga a une influence importante sur le moment magnétique des terres rares légères (Pr et Nd), car leurs valeurs deviennent plus proches des moments magnétiques des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} [ZLO02-1].

Comme mentionné auparavant, pour de taux de substitution de x=2, pour Ga, et x=4 pour Al des composés ternaires sont obtenus pour certaines R. Les phases (Y, Ce)RCo_3Ga_2 gardent la symétrie P6/mmm mais leur structure est assez compliquée [SCH94, MUL95]. Les composés (La, Ce, Pr)$CoAl_4$ ont une structure orthorhombique de symétrie Pnma. [FRE85, SCH94, DHA95, TUN99, SCH01].

La substitution B/Co dans RCo_5 induit la formation des composés ternaires $RCo_{5-x}B_x$ x=1, 4/ 3, 3/2 et 2, composés qui sont plus suivant décrits dans la littérature par $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ n=0, 1,2, 3, ∞ [CHA00]. Ils ont des structures qui sont dérivées de la structure $CaCu_5$ (figure 1.6), et leur symétrie reste P6/mmm quel que soit le taux de substitution. La substitution B/Co a lieu de façon ordonnée[12], exclusivement sur les sites 2c de la structure $CaCu_5$ quel que soit le taux de substitution. Les structures sont formés par remplacement, selon la direction **c**, de plans (00l) contenant du cobalt et des atomes de terre rare avec des plans (00l) contenant des atomes de bore et de terre rare. En fonction du nombre de plans contenant le bore, diverses structures de la famille sont obtenues (figure 1.6). Par rapport à la maille d'origine RCo_5, la maille de composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ peut être simple, double, triple ou quadruple selon l'ordre de la substitution (figure 1.6). Les plans de sites 3g sont déplacés selon *c* en fonction du taux de substitution (par exemple pour RCo_4B les plans 3g sont plus proches des plans 2c contenant le B que de ceux contenant les atomes Co). En conséquence certains atomes occupent d'autres sites que ceux spécifiques à une structure $CaCu_5$ (figure 1.6). La diminution des propriétés magnétiques (aimantation, température d'ordre), due à la substitution B/Co est plus importante que dans le cas de la substitution Al/Co ou Ga/Co (pour plus de détails sur ces composés voir les références [PED87, IDO90, THA98, DUC95, CHA00]).

Il est très clair que, bien que Al, Ga et B soient des éléments isoélectroniques, la limite de formation des composés pseudo binaires (x_{max}) et la formation de l'un ou l'autre des composés ternaires dépend de l'élément p introduit. Cette différence de comportement a été attribuée au fait que les trois éléments : Al, Ga, et B, ont des tailles et des propriétés différentes ainsi que à l'enthalpie de formation R-M et Co-M, qui varie d'un élément p à l'autre [BOE88].

La substitution Si/Co dans les composés RCo_5 a été le sujet de quelques rares études [BUR97, THA99, MIN04]. Ces études ont montrés la formation des composés RCo_4Si avec une structure $CaCu_5$ à 300 K, ce qui nous conduit à les considérer comme pseudo binaires. De plus leurs propriétés magnétiques diminuent avec l'augmentation du taux de substitution, comme dans le cas de substitutions Al/Co et Ga/Co. Les sections isothermes des diagrammes de phases ternaires La-Co-Si, Pr-Co-Si, Nd-Co-Si et Sm-Co-Si [RAO95, JIN99, ZHA96, WEI00], faites à températures plus basses que 900 K, ne montrent pas l'existence des composés RCo_4Si, R=La, Pr , Nd et Sm à ces températures. Donc ils sont stables seulement à

[11] FOMP = first order magnetization processes = la rotation des moments magnétiques ou des modifications de l'état énergétique sous l'influence du champ magnétique externe, selon un processus du premier ordre.

[12] Les sites 2c contenus dans un plan sont soit occupés en totalité par B, soit par Co, mais jamais d'un mélange d'atome de Co et d'un de B, voire la figure 1.6.

haute température. Nous avons entrepris, dans cette thèse, une étude approfondie de cette série $RCo_{5-x}Si_x$ pour x=0,5 et 1, ce qui a mis en évidence des modifications particulières dues à la présence de Si.

Dans les chapitres à venir sont présentées les techniques expérimentales utilisées (chapitre 2), puis dans les chapitres 3 et 4 sont présentés respectivement, les résultats des études cristallographiques et les résultats magnétiques obtenus sur la série $RCo_{5-x}Si_x$. Les conclusions sont rassemblées dans un dernier chapitre (chapitre 5).

Bibliographie

[AND82] Y. Andoh, H. Fujii, H. Fujiwara, T. Okamato, *J.Phys. Soc. Jap.*, **51**(2) (1982) 435

[AND85] A.V. Andreev, A.V. Deryagin, S.M. Zaovorkin *Phys. Met. Metall.*, **59**(2) (1968) 116

[AND91] A.V. Andreev, S. M. Zadvorkin, *Physica B*, **172** (1991) 517

[AND95] A.V. Andreev, in K.H.J Buschow., *Handbook of magnetic materials **8*** (1995) 86

[AST80] G. Asti, F. Bolzoni, F. Leccaube, R. Pannizzieri, L.Pareti, S. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **15-18** (1980) 561

[BIN96] «*Binary Alloy Phase Diagrams* », second edition (1996),CD version 1.0

[BRO93] M. S. S. Brooks, B. Johansson, *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam North-Holland, **7** (1993) 139-230

[BOE88] F.R.Boer, R. Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedema, A.K. Niessen , Cohesion in metals- transition metal alloy, Noth –Holland, (1988) 508

[BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr *« Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tehnology »* New series, Group III, Vol. 19, subvolume d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, (1990)

[BUR97] E.Burzo, *Balk. Phys. Lett*,. **5**(4) (1997) 208

[BUS77] H. K. J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, **40** (1977) 1179

[BUS80] K.H.G. Buschow, *« Ferromagnetic materials »*, vol. **1**, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, (1980)

[BUS03] K.H.J. Buschow, F.R.Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishing, New York, (2003)

[CHA00] C. Chacon, O. Isnard, *J. Solid Stat. Chem.* **154** (2000) 242

[CHU83] V. V. Chuyev, V. V. Kelarev, A. N. Pirogov, S. K. Sidorov, V. S. Koryakova, *Phys. Met. Metall.*, **55**(3) (1983) 80

[DEC82] B. Decrop, J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, J. Chapert, *J. Appl. Phys.*, **53**(3) (1982) 1953

[DEP77] J. Deportes, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1977)

[DHA95] S. K. Dhar, B. Rama, S. Ramakrishnan, *Phys. Rev.* **B, 52** (1995) 4284

[DUC95] N. H. Duc, D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.*, **151** (1995) L13.

[FRA93] J.J.M. Franse and R. J. Radwanski *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam North-Holland, **7** (1993) 307-502

[FRE85] M. A. Fremy, D. Ginoux, J. M. Moreau, D. Paccard, L. Paccard, *J. Less Common Met.*, **106** (1985) 251

[GAM95] H. Gamari-Seale, H. Vlassi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995) 63

[GIV83] D. Givord, J. Forest,. R. Lemaire, Q. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 191

[GIV99] D. Givord, D. Courtois, *J. Magn. Magn. Mater.*, **196-197** (1999) 684.

[GRE73] J. E. Greedan, U. V. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, **6** (1973) 387

[HAH92] T. Hahn, « *International Tables for Crystallography* », volume **A,** Kluwer Academic Publishers, (1992)

[HAU40] W. Haucke, R. T. Werner, *Zeits. f. Anorg. Allg. Chemie*, **244** (1940) 17

[IBA91] M. R. Ibarra, L. Morellon, P. A. Algarabel, *Phys.Rev B*, **44**(17) (1991) 9368.

[IDO90] H. Ido, W. E. Wallace, T. Suzuki, S.F. Chang, V. K. Sinha, , S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, **67**(9) (1990) 4638

[IDO91] H. Ido, K. Konno, T. Ito, S.F. Chang, S. G. Sankar, W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **69**(8) (1991) 5551

[JIN99] L. Jingqsi, W. Xiangzhong, *J. Alloys Compounds*, **389** (1999) 178-180

[KAN97] J. S. Kang, K. Kang, B.I. Min, *Physica B*, **230-232** (1997) 497

[KAS56] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys*., **16** (1956) 45

[KLE75] H. P. Klein, A. Menth, R. S. Perkins, *Phys. B*, **80** (1975) 153

[KLO03] V. Klosek, C. Zlotea, O. Isnard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** (2003) 8327

[KON93] K. Konno, H. Ido, S. F. Cheng, S. G. Sankar, W. E. Wallace, *J. App. Phys.*, **73** (10) (1993) 5929

[LAR04] P. Larson, I.I. Mazin, *J. Magn. Magn. Mater*., **269**(2004) 176

[LEM66] R. Lemaire, *Cobalt*, **32** (1966) 132

[MAR71] D. L. Martin, M. G. Benz, AIP Conf. Proc., **5** (1971) 970

[MIN04] A. Mincic, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) 1837-1847

[MOZ90] O. Moze, M. R. Ibarra, A. Del Morales, G. Marusi, P. A. Algarabel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (1990) 6031

[MOZ95] O. Moze, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater*., **146** (1995) 111

[MUL95] F. M. Mulder, R. C. Thiel, L. J. de Jongh, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater*., **150** (1995) 25

[NES61] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, *J. Appl. Phy.*, **32**(3) (1961) 342S

[OKA73] T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, E. Tatsumoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **34**(1973) 835

[PAR88] L. Pareti, O. Moze, M. Solzi, F. Bolzoni, *J. Appl. Phy.*, **63**(1) (1988) 172

[PEA80] W. B. Pearson, Zeitschrift fur Kristallographie, **151** (1980), 301

[PED87] A.T. Pedziwiatr, S. Y. Jiang, W.E. Wallace, E. Burzo, V. Pop *J. Magn. Magn. Mater*., **66** (1987) 69

[RAO95] G. H. Rao, J. K. Liang, Y. L. Zhang, X. R. Cheng, W. H. Tang, C. Dong, *Phys.Rev B*, **51**(1) (1995) 60

[RAY77] G. V. Raynor, *J. Less Common Met.*, **53** (1977) 167

[ROU92] Ch. D. Routsi, J. K.Yakinthos, E. Gamari-Seale, *J. Magn. Magn. Mater*., **116** (3) (1992) 397

[RUD54] M. A. Ruderman, C.Kittel, *Phys.Rev*, **96** (1954) 99

[SCH80] J. Schweizer, F. Tasset, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10** (1980) 2799

[SCH99] M. von Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Nature*, **400** (1999) 46

[SCH01] P. Schobinger-Papamantellos, G. AndD. P. Middelton, K. H. J. Buschow, *J. J. Appl. Phys.*, **206** (1994) 189

[SCH04] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, O. Moze, W. Kockelmann, L. D. Tung and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater*., **231**(2-3) (2001) 162

[STE01] L. Steinbeck, M. Richter, H. Eschrig, *Phys.Rev B*, **63** (2001) 184431

[STR79] R. L. Streever, *Phys.Rev B*, **19**(5) (1979) 2704

[TAT71] E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, *J. de Phys. Colloque*, **32**(**C1**) (1971) 550

[TEA68] E.T.Teatum, K.A. Gschneider, Jr., J.T.Waber « *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behaviour of elements in Binary*

Alloy Systems », Los Alamos Report, La-4003, University of California, (1968) 58

[TIE91] Z.Tie-song., J. Han-min, G.Guang-hua, H. Xiu-feng, C. Hong, *Phys. Rev.B.* **43** (1991) 8539

[THA96] C. V. Thang, P. E. Brommer, J. P. Colpa, E. Brück, A. A. Menovsky, N. P. Thuy, J. J. M. Franse, *J. Alloys Compounds,* **245** (1996) 100

[THA98] C. V. Thang, N. P. Thuy, P. E. Brommer, J. J. M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater*., **186** (1999) 386-388

[THA99] C.V.Thang. L. H. Nam, N. P. Duong, N. P. Thuy, E.Brück, *J. Magn. Magn. Mater*., **196-167** (1999) 765

[TUN99] L. D. Tung, K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compounds,* **291** (1968) 37

[VEL68] W.A.J.J. Velge, K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.,* **39**(3) (1968) 1717

[YER80-1] A. S. Yermolenko, Ye.V. Rozenfeld, *Phys. Met. Metall.,* **48**(3) (1980) 44

[YER80-2] A. S. Yermolenko, *Phys. Met. Metall.,* **50**(4) (1980) 57

[YER82] A. S. Yermolenko, A. F. Rozhda, *Phys. Met. Metall.,* **54**(4) (1983) 64

[YER83-1] A. S. Yermolenko, A. F. Rozhda, *Phys. Met. Metall.,* **55**(2) (1983) 53

[YER83-2] A. S. Yermolenko, *Phys. Met. Metall.,* **55**(3) (1982) 74

[YOS57] K. Yoshida, *Phys.Rev,* **9106** (1957) 893

[YOS88] H. Yoshie, K. Oginoi, H. Nagal, A. Tsujimura, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **57** (1988) 1063

[ZHA96] Y. Zhao, J. Liang, G. Rao, Y. Guo, W. Tang, C. Dong, F. Wu, *J. Alloys Compounds* **241** (1996) 191

[ZLO02-1] C.Zlotea , *Thèse de doctorat* ,Université Grenoble I et Université Babes-Bolyai (2002)

[ZLO02-2] C. Zlotea. and O. Isnard *J. Alloys Compounds,* **346** (2002) 29

[WEI63] R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc.,* **82** (1963) 281

[WEI00] H. Wei, Z. Lingmin, Z. Yinghong, W. Ziqin, *J. Alloys Compounds* **298** (2000) 173

Chapitre 2

Techniques et méthodes expérimentales

2.1 Préparation des échantillons…….. 23
2.1.1 Synthèse……... 23
2.1.2 Recuit……... 25

2.2 Diffraction de rayons X…….…... 25
2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre…….. 26
2.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre orientée en champ magnétique…… 27

2.3 Diffraction de neutrons…… 28
2.3.1 Diffraction neutronique sur poudre…… 29

2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)…… 32

2.5 Magnétométrie en gradient…… .. 34
2.5.1 Thermo-balance de type Faraday…….…… 34
2.5.2 Thermo-balance de type Weiss…….……... 35

2.6 Magnétométrie par extraction……... 36
2.6.1 Magnétométrie unidimensionnelle par extraction…… 36
2.6.2 Magnétométrie polaire par extraction…….. 37
2.6.3 Magnétométrie par extraction sous pression…… 40

2.7 Susceptométrie en courant alternatif…… 40

2.8 Analyse des données ……...……. 41
2.8.1 Données de diffraction. La Méthode de Rietveld…… 41
2.8.2 Données magnétiques……... 44

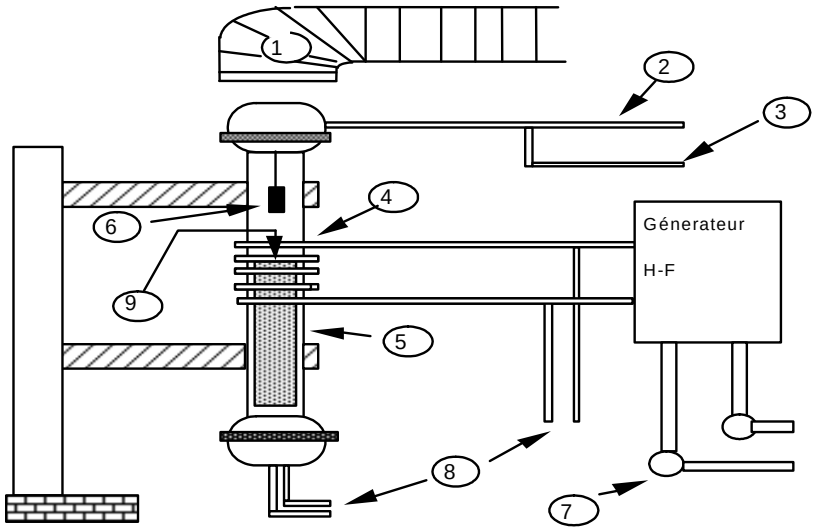
Bibliographie……. 45

Ce chapitre contient de brefs descriptifs des techniques, dispositifs expérimentaux et des techniques d'analyse des données utilisées pour étudier les propriétés structurales et magnétiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$.

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Synthèse

La synthèse des composés étudiés a été réalisée soit par fusion à induction (pour $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5), soit par fusion à arc électrique (pour $RCo_{5-x}Si_x$ x=1), à partir d'un mélange des éléments purs (pureté 99,99%). Ce mélange contient les éléments (R, Co, Si) en quantité correspondant à la stœchiométrie voulue, sauf dans le cas du composé $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ pour lequel un excès de Sm (4% - proportion massique) a été prévu.



1- Hotte d'aspiration
2- Pompe à vide
3- Arrivé d'argon
4- Bobine inducteur
5- Creuset en cuivre
6- Piége de titane (getter)
7- Alimentation du générateur H-F
8- Circuit de refroidissment
9- échantillon conducteur

Figure 2.1 Schéma de principe d'un four à induction.

<u>Synthèse par fusion à induction</u>

Ce type de synthèse est basé sur le principe qu'un champ magnétique variable qui, appliqué sur un conducteur, provoque l'apparition des courants de Foucault, conformément à la loi de Lenz. Ces courants produisent un effet Joule important qui provoque le chauffage du conducteur et si la puissance est suffisante, le conducteur arrive à fondre. En mettant plusieurs matériaux conducteurs, il est possible de les mélanger. Il n'est pas nécessaire que tous les matériaux à fondre soient conducteurs si l'effet Joule, produit par les conducteurs, est suffisamment grand pour élever la température autour de lui à une valeur plus grande que celle de la température de fusion du matériau non conducteur.

Au niveau pratique, le four utilisé est un four à induction avec un creuset froid, appartenant à l'Institut Néel, Grenoble. Le dispositif est fait maison et son schéma de principe est donné dans la figure 2.1. Le creuset en cuivre (5) est sectorisé et refroidi par circulation d'eau pour éviter le chauffage du creuset. Pour éviter la contamination des échantillons avec des impuretés, la fusion est faite sous atmosphère d'argon, P=1,1 bar (3) et un morceau de titane (6) est présent dans la chambre à fusion. Le titane incandescent piège les atomes d'impureté du gaz. Le chauffage de ce morceau précède la fusion de l'échantillon. Le refroidissement du creuset réduit la chance de contamination de l'échantillon avec du cuivre, mais d'un autre coté, le mélange liquide est soumis à un important gradient de température pendant la solidification, ce qui peut empêcher la formation d'un échantillon homogène. Pour assurer l'homogénéisation, les échantillons ont été soumis à plusieurs cycles de fusion avec retournement de l'échantillon à chaque cycle.

Synthèse par fusion à arc électrique

Cette technique utilise la chaleur dégagée par un arc électrique stable pour fondre les matériaux.

Au niveau pratique, deux fours sur ce principe ont été utilisés : l'un appartient à l'Institut Néel, Grenoble (figure 2.2) et l'autre à l'Institut de Physique de l'Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca. Le dernier est fait maison mais les deux sont similaires dans leur principe. Ils sont équipés avec des creusets en cuivre refroidis avec de l'eau. La fusion a lieu dans une atmosphère contrôlée (Ar, P=1,1 bar). Dans ce type de four, le contact de l'échantillon avec le creuset est plus important et donc le risque de contamination des échantillons avec du cuivre également. Comme dans le cas précédent plusieurs fusions ont été faites pour chaque échantillon avec retournement de l'échantillon à chaque cycle, pour obtenir une meilleure homogénéisation.

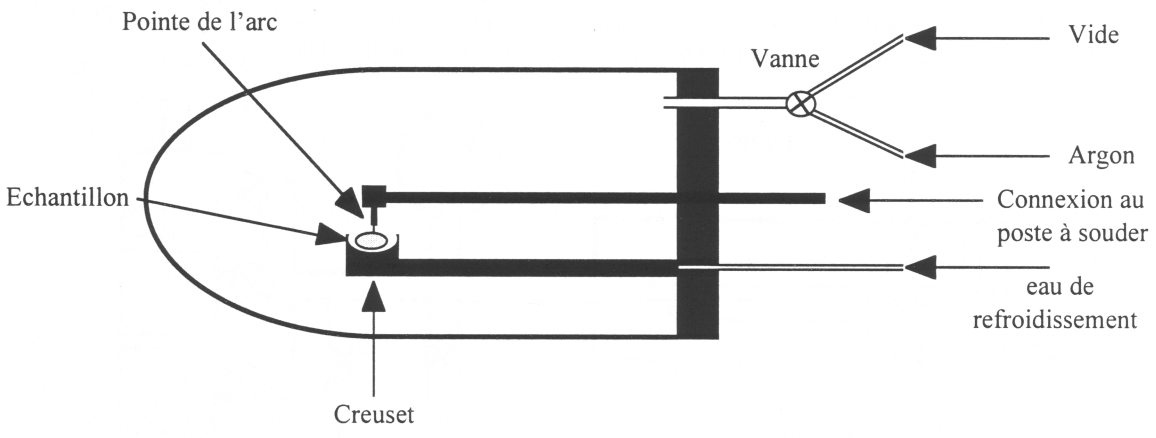


Figure 2.2 Schéma de principe du four à arc électrique.

Au bout du compte, les techniques de synthèse utilisées permettent d'obtenir des échantillons peu contaminés, mais pas forcement homogènes. En conséquence des traitements thermiques d'homogénéisation des échantillons ont été faits.

2.1.2 Recuit

Le recuit est une technique d'homogénéisation qui consiste à mettre l'échantillon à une température élevée, pendant une durée déterminée. Le chauffage prolongé provoque une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion, ce qui permet aux atomes de s'organiser mieux, de trouver une structure optimale correspondante à l'équilibre thermodynamique à cette température.

Le four utilisé pour le recuit est contrôlé par un régulateur Microcor CORECI et le thermocouple est platine/platine rhodium. Le contrôle de la température est de ±5°C. En ce qui concerne nos composés, ils ont été maintenus à 900°C pendant 7 jours. Les échantillons ont été enveloppés dans des feuilles de tantale puis scellés dans des ampoules de quartz vidées. Le tantale est utilisé pour empêcher la contamination par contact avec le quartz (SiO_2). Le refroidissement de l'échantillon après la sortie du four est fait dans l'air.

2.2 Diffraction de rayons X

Cette technique d'investigation est basée sur l'interaction du rayonnement avec la matière. Lorsque les rayons X traversent la matière, plusieurs phénomènes ont lieu, parmi eux la diffusion élastique : du corps soumis à la radiation X sort une autre radiation X (secondaire) qui a la même énergie que celle incidente, mais a une autre direction de propagation. Ce phénomène est dû à l'interaction du rayonnement avec les électrons. L'électron qui se trouve dans le champ électromagnétique des rayons X se met à osciller avec la fréquence du champ. Cet oscillateur, qui porte une charge électrique, va produire, à son tour une onde électromagnétique de la même fréquence que celle de l'oscillateur, c'est-à-dire de la même fréquence que les rayons incidents. L'atome, qui a plusieurs électrons, peut être regardé comme une source d'ondes sphériques secondaires. Si la radiation incidente est monochromatique et les atomes ont un arrangement périodique, toutes les ondes secondaires vont interférer (comme dans l'optique classique, ici le réseau de diffraction=réseau atomique).

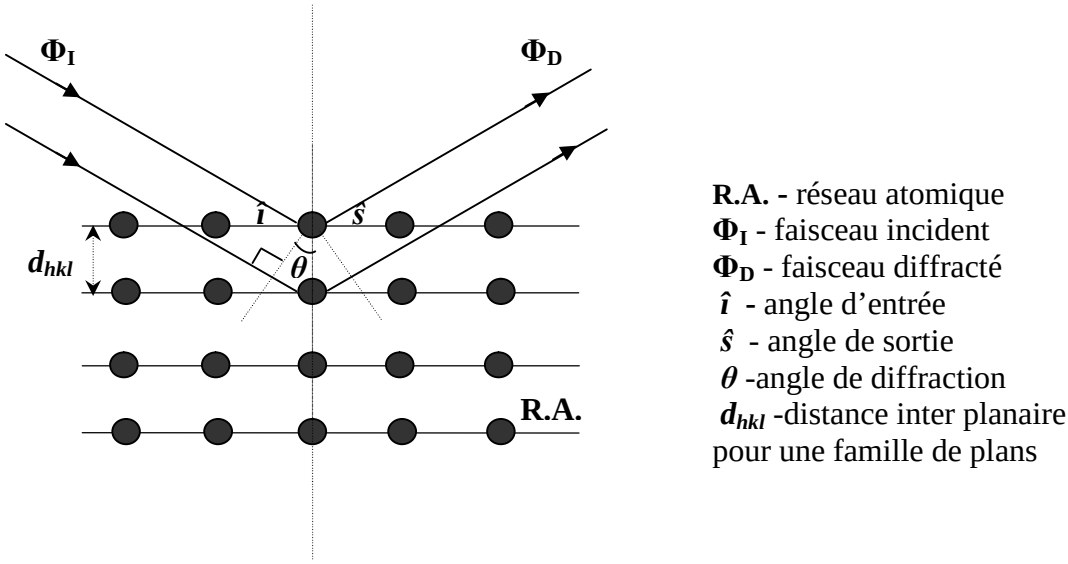


Figure 2.3 Représentation schématique du processus de diffraction.

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\ sin\theta=n\lambda \tag{2.1}$$

où : λ est la longueur d'onde, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter planaire pour une famille de plans ($h\ k\ l$) qui dépend des paramètres de maille (a, b, c, α, β, γ) et de la symétrie cristalline [BAL72, POP01].

L'aspect de l'image de diffraction et l'amplitude d'un maximum de diffraction (= intensité du pic de diffraction) dépend, d'une part, des caractéristiques de l'échantillon (la distribution des électrons dans l'atome, la distribution des atomes dans la cellule élémentaire, la forme de l'échantillon - polycristalline ou monocristalline-, l'histoire métallurgique de l'échantillon). D'autre part, l'amplitude dépend des caractéristiques du dispositif expérimental (faisceau mono ou polychromatique, l'échantillon fixe ou mobile, du détecteur fixe ou mobile, caractéristiques du détecteur, etc.)

Dans la pratique, on a utilisé la technique de diffraction sur des échantillons polycristallins (poudre), nous décrivons donc ensuite quelques informations sur cette technique.

2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre

La diffraction sur poudre suppose une diffraction sur un grand nombre des petits cristallites, avec des orientations aléatoires. L'intensité d'un pic de Bragg (I_K) est donnée par:

$$I_K = sJ_K L_K A|F_K|^2 \tag{2.2}$$

$$F_K = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{(-B_j \sin\theta/\lambda^2)} \tag{2.3}$$

où: K représente les indices de Miller ($h\ k\ l$), s est le facteur d'échelle indépendant de K, J_K est la multiplicité, L_K représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation, A est le facteur d'absorption, F_K le facteur de structure nucléaire, j décrit la sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, f_j est le facteur de diffusion de l'atome j, (x_j , y_j , z_j) sont les coordonnées de position de l'atome j dans la cellule élémentaire, B_j est le facteur d'agitation isotrope de l'atome j, λ est la longueur d'onde. Le terme $e^{(-B_j \sin\theta/\lambda^2)}$ est dénommé facteur Debye Waller et traduit le déplacement des atomes autour d'une position moyenne. Le facteur s dépend de l'intensité du faisceau incident, de la longueur d'onde du faisceau, du volume de la cellule élémentaire, de la distance de l'échantillon au détecteur et de paramètres liés à la géométrie du dispositif expérimental. Donc l'intensité du pic de diffraction est dépendante d'une part de la distribution des électrons dans l'atome (f_j), d'autre part de la distribution des atomes dans la cellule élémentaire – (x_j , y_j , z_j), ($h\ k\ l$), de leurs mouvements d'agitation thermique et de la configuration expérimentale.

Du point de vue pratique, les expériences ont été menées sur un diffractomètre en transmission, SIEMENS D5000 (au département MCMF, Institut Néel, Grenoble), figure 2.4. Il s'agit d'une diffractométrie monochromatique, λ=1,54056Å (Cu Kα_1), avec un détecteur linaire, mobile ayant une ouverture de 8°. L'échantillon broyé est étalé sur une bande de

ruban adhésif qui est fixée sur le porte échantillon. Les mesures ont été faites dans un intervalle angulaire $\theta \in [10\text{-}90]°$ avec un pas de $\Delta 2\theta = 0{,}01°$, sans rotation de l'échantillon.

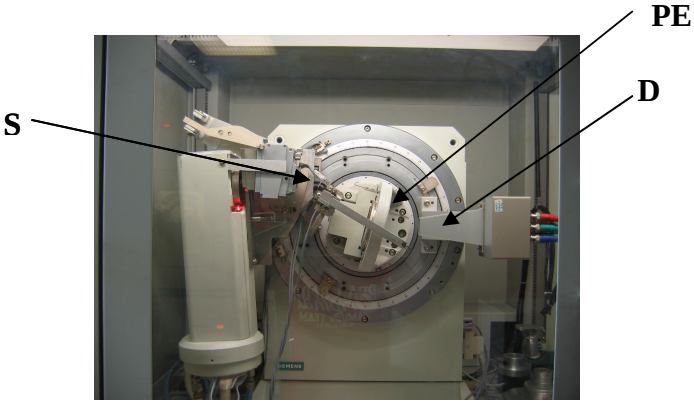


Figure 2.4 Diffractomètre Siemens D5000 en transmission; **S**- source de radiation, **PE**- porte échantillon avec l'échantillon, **D**- détecteur.

Les diffractogrammes obtenus ainsi, ont permis d'avoir des informations sur la pureté de l'échantillon et sur les caractéristiques structurales des phases (symétrie cristalline et paramètres de maille a, b, c, α, β, γ).

2.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre orientée en champ magnétique

La diffraction de rayons X ne permet pas une investigation directe de la structure magnétique. Mais en utilisant un échantillon préalablement orienté sous champ magnétique il est possible d'obtenir, de manière indirecte, certaines informations sur le magnétisme de l'échantillon. Un grain magnétique, placé dans un champ magnétique, est soumis à des forces magnétiques. Si l'anisotropie magnéto cristalline et l'aimantation de la particule sont assez grandes, ces forces peuvent induire le changement de position du grain. Si un échantillon formé de grains magnétiques mono domaine est orienté dans un champ magnétique de telle façon que l'aimantation ($\vec{M}$) est perpendiculaire à sa surface, forcément la famille des plans cristallographiques $\{h\ k\ l\}_M$ perpendiculaires à la direction de $\vec{M}$ vont être parallèles à la surface, c'est-à-dire en condition de diffraction (surface plane) [GRA99]. Ainsi pour un échantillon orienté, le diffractogramme de rayons X fait en réflexion va contenir seulement les pics correspondant à la diffraction par les familles de plans cristallographiques $\{h\ k\ l\}_M$. Donc, si la symétrie de l'échantillon est connue, la direction de facile aimantation (DFA) peut être déterminée. Il est évidement nécessaire que l'échantillon soit monophasé pour pouvoir faire une analyse correcte.

Dans notre étude, les échantillons orientés ont été préparés à partir de poudre très fine des composés (Φ_{max}<32µm). La poudre, obtenue par tamisage à 32µm, a été mélangée avec une résine qui a un temps de solidification de 24h (Araldite). Ce mélange a été mis dans un porte échantillon en téflon et puis soumis à un champ magnétique de l'ordre de 0,4 T dirigé perpendiculairement à la surface de l'échantillon, pendant une durée de 24h. Le porte échantillon en téflon permet d'obtenir une surface bien plane pour l'échantillon. La

granulométrie fine est nécessaire pour avoir des grains proches de l'état de mono domaine et la colle sert à pouvoir fixer les grains alignés. L'expérience de diffraction a été réalisée sur un diffractomètre en réflexion PHILIPS PW1050 (au département MCMF, Institut Néel, Grenoble). Ce diffractomètre est à double longueur d'onde (Cu $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) $\lambda_{K\alpha1}$=1,54056 Å et $\lambda_{K\alpha2}$=1,54439 Å en rapport 2/1 et utilise un détecteur proportionnel. Les mesures ont été faites dans un intervalle $2\theta \in [10\text{-}100]°$ avec un pas de $\Delta 2\theta = 0{,}05°$.

Ce type de diffraction a permis l'identification de la direction de facile aimantation à la température ambiante, ~300 K.

2.3. Diffraction de neutrons

Les propriétés particulières du neutron : masse petite, charge électrique nulle et un moment magnétique [SCH93], font que son interaction avec la matière a lieu via deux types d'interactions : *l'interaction nucléaire* et *l'interaction magnétique*. *L'interaction nucléaire* représente l'interaction neutron noyau atomique via les forces nucléaires (forces fortes) et peut avoir comme conséquence 1) la capture du neutron dans le noyau atomique, 2) la diffusion du neutron, 3) la réfraction du neutron. *L'interaction magnétique* du neutron avec la matière est déterminée par les couplages dipôle-dipôle entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des électrons non appariés existants dans l'enveloppe électronique d'un atome ou avec le moment magnétique du noyau atomique. La deuxième interaction est plus faible que la première et elle peut être, en général, négligée[13].

A un neutron libre avec une énergie (vitesse), il peut être associé une onde caractérisée par :

$$\lambda = h/p \tag{2.4}$$

où : h est la constante du Planck et p est l'impulsion du neutron. Donc un faisceau de neutrons peut être vu comme une onde qui est diffusée par les noyaux atomiques ou par les moments magnétiques. Un phénomène de diffraction peut avoir lieu si, comme dans le cas des rayons X, les sources de diffusions (noyaux et moments magnétiques) ont une distribution ordonnée dans la matière et les conditions de diffraction sont satisfaites (voir sous chapitre 2.2). Les distances inter atomiques dans l'état solide sont de l'ordre de l'Angstrom et donc la condition de Bragg, eq. (2.1), est satisfaite pour des neutrons avec une énergie entre (10-100) meV (appelés neutrons « thermiques »). Comme les neutrons voient deux « réseaux de diffraction » il existe deux jeux de maxima de diffraction, conformément à la loi de Bragg:

$$2d_{(hkl)_N} \sin(\theta_N) = n\lambda \tag{2.5}$$

$$2d_{(hkl)_M} \sin(\theta_M) = m\lambda \tag{2.6}$$

où : $(h\ k\ l)_N$ sont les indices de Miller correspondant à la disposition ordonné des noyaux et $(h\ k\ l)_M$ correspondant à la structure ordonnée des moments magnétiques, $d_{(hkl)_N}$ et $d_{(hkl)_M}$ sont les distances inter planaires des familles $(h\ k\ l)_N$ et $(h\ k\ l)_M$ respectivement, θ est l'angle entre la direction du faisceau incident et la surface de l'échantillon, n, m sont des nombres entiers

[13] Pour informations supplémentaires sur l'interaction neutron- matière voir [BAC75, MEZ93, FER01, SCH03].

positifs qui représentent l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique de neutrons. Si la cellule élémentaire cristalline n'est pas identique à celle magnétique, donc $(h\ k\ l)_N \neq (h\ k\ l)_M$, les maxima de diffraction déterminée par la diffusion sur les noyaux vont apparaître pour des angles d'incidence qui pouvant être différents ($\theta_N \neq \theta_M$), donc les deux séries de maxima sont distinctes. Par contre si la cellule élémentaire cristalline est identique à celle magnétique, les deux séries de maxima se superposent. Ainsi les neutrons « thermiques » peuvent être utilisés pour déterminer la structure cristalline et la structure magnétique d'un solide.

En pratique il existe plusieurs types de diffraction neutronique en fonction de l'échantillon utilisé (monocristal, polycristal, solide, liquide) et de la configuration expérimentale (neutrons polarisés ou non).

2.3.1 Diffraction neutronique sur poudre

Comme mentionné précédemment[14], la diffraction sur poudre suppose une diffraction sur un grand nombre de petits cristallites, avec des orientations aléatoires. L'intensité de diffraction sur les plans {K} I_K est donnée par:

$$I_K = sJ_K L_K A F^2 \tag{2.7}$$

ou: s est un facteur d'échelle indépendant de K, J_K est la multiplicité, L_K représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation, A est le facteur d'absorption, F le facteur de structure. Quand les deux cellules élémentaires, cristalline et magnétique, sont identiques et le faisceau de neutrons n'est pas polarisé, F^2 est donné par :

$$F^2 = |F_{NK}|^2 + |F_{MK}|^2 \tag{2.8}$$

$$F_{NK} = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2} \tag{2.9}$$

$$F_{MK} = \sum_j (c_K)_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2} \tag{2.10}$$

$$(c_K)_j = \eta \cdot \overrightarrow{M}_{j\perp} A(\vec{Q}) \tag{2.11}$$

où : F_{NK} et F_{MK} sont respectivement les facteurs de structure nucléaire et magnétique, j décrit la sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, b_j est la longueur de diffusion (longueur Fermi) de l'atome j, (x_j y_j z_j) décrit les coordonnées de la position de l'atome j dans la cellule élémentaire, $\overrightarrow{M}_{j\perp}$ est la projection du moment magnétique atomique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$, $A(\vec{Q})$ est la transformée de Fourier de la répartition spatiale de l'aimantation, aussi appelé facteur de forme magnetique et η est l'amplitude de diffusion à Q=0. B_j est le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome j. θ est l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde. Le facteur $e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2}$ est nommé

[14] Voir sous chapitre 2.2.

facteur Debye Waller et caractérise l'effet de l'agitation thermique, par exemple le mouvement des noyaux autour de leur position d'équilibre. L'équation (2.8) montre qu'un pic de diffraction peut présenter à la fois des contributions nucléaire et magnétique, quand les cellules élémentaires cristalline et magnétique sont identiques.

Si les cellules élémentaires ne correspondent pas, I_K va dépendre seulement d'un facteur de structure (F_{NK} ou F_{MK}) et donc dans le diffractogramme, on va avoir des pics purement magnétiques et purement nucléaires. Si le faisceau des neutrons est polarisé, il va avoir des termes supplémentaires dans l'expression (2.8).

La technique de la diffraction sur poudre a trois avantages :

a) la phénoménologie sur laquelle elle est développée est très bien connue;

b) elle offre une bonne identification des paramètres structuraux (symétrie, paramètres de maille) mais en plus permet d'étudier la texture et la morphologie cristalline;

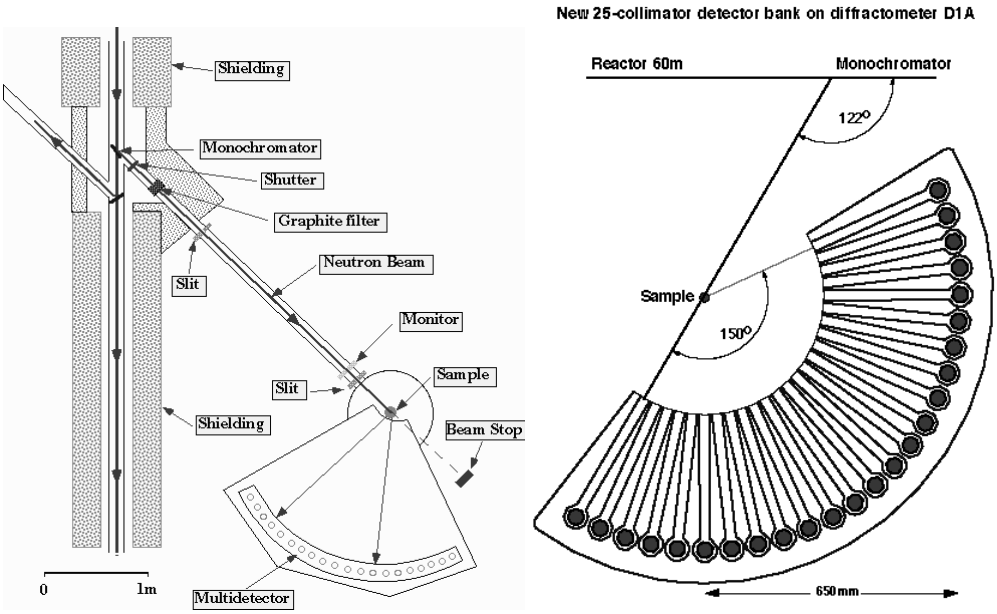
c) les diffractogrammes sont comme « des empreintes » des composés (il n'existe pas deux composées avec le même diagramme de diffraction sur poudre) – technique standard pour la détection et l'identification des phases et de leur proportion dans les échantillons polyphasés.

Pour la diffraction neutronique sur poudre, les techniques les plus souvent utilisées sont :

a) un faisceau monochromatique, est envoyé sous un angle fixe, sur l'échantillon. La détection du faisceau diffusée est faite dans une plage angulaire, en déplaçant le détecteur par rapport à l'échantillon ou en utilisant un multi détecteur (banane);

b) un faisceau incident est envoyé sous un angle fixe sur l'échantillon; la détection est faite dans une seule direction. Les maxima de diffraction donnés par les différents plans *(h k l)* sont obtenus en variant la longueur d'onde de faisceau incident [PAN93].

Dans le cas de la diffraction des neutrons sur poudre, la technique la plus souvent utilisée est celle monochromatique. Le faisceau de neutrons peut être polarisé ou non polarisé.



(a) **(b)**

Figure 2.5 Représentation schématique du diffractomètre D1B (a) et D1A (b) de l'Institut Laue Langevin [ILL].

Du point de vue pratique, nous avons mené les expériences de diffraction neutronique sur poudre en utilisant les diffractomètres D1B et D1A, situées à l'Institut Laue Langevin (ILL) (Grenoble). Les deux diffractomètres sont monochromatiques avec une détection sur une large plage angulaire. D1B est un diffractomètre à grand flux et résolution moyenne, tandis que D1A est un diffractomètre à très grande résolution.

Les expériences menées sur D1B : La configuration expérimentale de ce diffractomètre est présentée dans la figure 2.5 a. D1B est située dans la hall N°1 sur le guide des neutrons thermiques H22. Le faisceau est dévié de 44,22 degrés par le monochromateur, puis envoyé vers l'échantillon. La collimation du faisceau est faite par un jeu de fentes horizontales et verticales, qui diminuent la taille du faisceau à 5x2 cm^2 au maximum. La détection est assurée par un multi détecteur circulaire (banane) composé de 400 cellules de détection (de type ^{3}He/Xe) espacées de 0,2 degrés, couvrant un domaine angulaire de 80° [CON75]. L'ensemble du multi détecteur peut être déplacé ce qui permet de couvrir une plage angulaire de 2° à 150°. Un cryostat à hélium et un four ont été utilisés pour faire des mesures en température. Deux longueurs d'onde sont accessible λ=2,52 Å et λ=1,28 Å. Le faisceau de λ=2,52 Å est sélectionné par un monochromateur de graphite pyrolytique utilisant la réflexion (0 0 2) délivrant un flux de neutrons de $6{,}5*10^6$ neutrons/cm^2/seconde, pendant que le faisceau de λ =1,28 Å est sélectionné par un monochromateur de germanium utilisant la réflexion (3 1 1) délivrant un flux de neutrons de $0{,}4*10^6$ neutrons/ cm^2/ seconde. Les expériences à λ=2,52 Å ont été menées dans une plage thermique de 2 K jusqu'à 750 K, en fonction de l'échantillon. Les expériences à λ=1,28 Å ont été faites à température ambiante. Le temps d'acquisition est ainsi établi pour chaque composé, de façon à obtenir un bon rapport signal/bruit du fond. Une petite contribution du porte échantillon peut être vue dans les diffractogrammes à 2θ =72,04° pour λ=2,52 Å due à la queue de cryostat et au porte échantillon qui sont en vanadium [HEW75, HEW76].

Les expériences menées sur D1A : Le diffractomètre D1A est situé sur le conduit de neutrons thermiques H22 (schéma de principe – figure 2.5 b). Le monochromateur utilisé est au germanium. Il peut être obtenu plusieurs longueurs d'onde en fonction de la famille des plans utilisés. L'angle de déviation du faisceau est de 122° et le flux de neutrons est de 2 x 10^6 neutrons/cm^2 /seconde. La détection des neutrons est assurée par un multi détecteur avec 25 cellules de ^{3}He espacées de 6° couvrant un domaine de 160°. La résolution varie entre 0,33 et 0,97° (FWHM) en fonction de l'angle. Nous avons mené les expériences à λ=1,911 Å et à température ambiante.

Les diffractogrames obtenus ont été traités par les méthodes de Le Bail et de Rietveld[15], afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline et magnétique des composés étudiés.

[15] Voir sous chapitre 2.8.

2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Lors du bombardement de la matière avec des électrons plusieurs phénomènes ont lieu : a) l'émission des électrons secondaires, rétro diffusés et Auger, b) absorption des électrons, c) émission de rayons X caractéristiques et bremsstrahlung (rayonnement de freinage), d) transmission des électrons, e) cathodoluminiscence [EBE76]. A partir de l'un ou de plusieurs de ces « effets », il est possible d'obtenir des informations spécifiques, car ces phénomènes ont des causes différentes et ils ont lieu à différentes profondeurs dans la matière [GOL92, POP01].

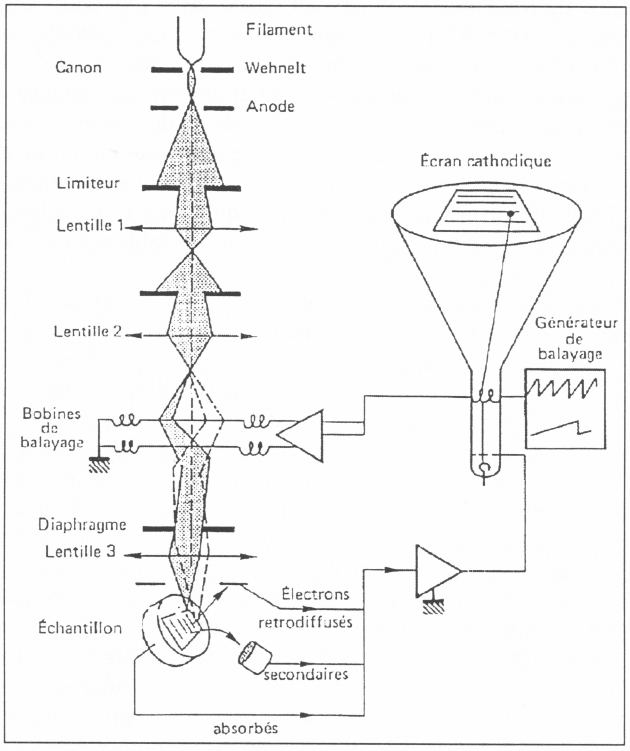


Figure 2.6 Schéma de principe d'un MEB.

L'émission des électrons secondaires et rétro diffusés sont les phénomènes sur lesquels le MEB repose, car avec ces deux types d'électrons il est possible d'obtenir des « images » de la surface de l'échantillon. Le balayage d'un échantillon avec un faisceau électronique monochromatique étroit et la collection du flux d'électrons secondaires ou rétro diffusés pour chaque « point » balayé de la surface de l'échantillon permet de réaliser une image de la surface « du point de vue » des électrons secondaires ou rétro diffusés. Un schéma de principe d'un MEB est montré dans la figure 2.6. Le faisceau polychromatique des électrons émis par le canon à électrons est monochromaté et amené à une énergie voulue par le wehnelt et la tension mise entre anode et cathode. Puis le faisceau est soumis a divers systèmes de collimation (diaphragmes et lentilles magnétiques) afin d'obtenir une faisceau étroit (Φ~10nm). L'échantillon est balayé par le faisceau incident et les électrons émis (secondaires ou rétro diffusés) constituent un signal électrique modulateur pour le faisceau d'un tube d'oscilloscope à balayage synchrone. L'image devient complète après une période de

balayage. Il y a une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran.

L'image en électrons secondaires : La quantité d'électrons secondaires émis est influencée par la forme de la surface. Lorsque l'électron secondaire est émis par l'atome il a une énergie faible, l'énergie a diminué pendant son parcours dans la matière. Plus le parcours est long, plus l'énergie est faible et la chance de sortir de la matière est petite. Donc l'image réalisée avec ce type d'électrons reflète la topologie de la surface. Si l'image topologique est homogène (surface de l'échantillon bien plane–bien poli), il est possible de « visualiser » la distribution de ces champs électrique et magnétique à la surface de l'échantillon, car ces champs modifient la trajectoire des électrons.

L'image en électrons rétro diffusés : L'émission angulaire des électrons rétro diffusés est caractéristique de la taille des atomes situés dans la trajectoire de la sonde. Si les atomes sont lourds (nombre atomique Z grand) l'interaction électrostatique est grande entre l'électron primaire et le noyau atomique, ainsi l'angle d'émergence, par rapport à la direction de la sonde, est petit. Par contre, quand Z est petit, l'angle d'émergence est grand. Donc l'image obtenue en électrons rétro diffusés est caractéristique de la composition chimique : elle montre la distribution des diverses phases dans la surface analysée, en fonction de leur teneur en éléments lourdes. Si le détecteur est fixé à un angle petit par rapport au faisceau incident, les phases riches en éléments lourds (Z grand) vont apparaître plus blanches que les autres avec moins d'éléments lourds.

La radiation X caractéristique émise est aussi une bonne source d'information concernant la composition de l'échantillon, car elle est « l'empreinte » de l'atome émetteur. Les électrons absorbés, transmis et la cathodoluminiscence peuvent offrir aussi des informations mais ils sont moins utilisés en microscopie électronique à balayage [POP01].

Du point de vue pratique, nous avons utilisé un MEB de type JEOL JSM-840A, qui appartient au département MCMF de l'Institut Néel de Grenoble. Le but de nos expériences MEB a été de faire une analyse des phases. Donc les mesures sont faites sur des échantillons massifs enrobés en résine thermodurcissable Mecaprex KMR et leurs surfaces ont été polies au papier de verre jusqu'à 5 µm afin d'obtenir des surfaces vraiment planes. Ainsi on évite le risque d'une fausse interprétation des images en électrons rétro diffusés. Pour éviter le chargement électrique de l'échantillon, un dépôt de carbone a été réalisé sur la surface de la résine. Toutes les analyses sont faites sous vide en utilisant une tension de $V_0 \in \{20; 35\}$ kV. Une microanalyse X (EDXS) utilisant une correction ZAF [GOL92] a été faite pour chaque échantillon en utilisant comme standard des éléments purs (terre tare, Co et Si)[16]. Malgré la présence des standards et la correction ZAF, les compositions déterminées pour les différentes phases sont approximatives (erreur de ~3% en pourcentages atomiques). Cela est essentiellement dû au Z petit de l'atome de Si, à la quantité réduite de Si et parfois à la dimension très fine de la phase.

[16] Pour plus de détails sur la façon de réaliser une EDXS voir [DON96, GOL92, REE93, NEW].

2.5 Magnétométrie en gradient

Sur un échantillon magnétique $(\overrightarrow{M})$ mis dans un gradient de champ magnétique, $(\vec{\nabla}H)$, s'exerce une force [MAG02] :

$$\vec{F} = \mu_0 \overrightarrow{M} \vec{\nabla} H \tag{2.12}$$

qui cause un déplacement de l'échantillon (μ_0 est la perméabilité magnétique du vide). Ce déplacement peut être compensé par une force externe (souvent d'origine électrique) qui est quantifiable, donc $(\overrightarrow{M})$ est déductible sur l'hypothèse que le gradient est constant et connu sur la direction de déplacement. Si la température d'échantillon peut être variée, le diagramme $M(T)$ où χ (T) (si l'échantillon est paramagnétique) peut être enregistré. Le dispositif expérimental construit sur ce principe est appelé thermo balance magnétique et il en existe deux variantes que nous avons utilisées.

.

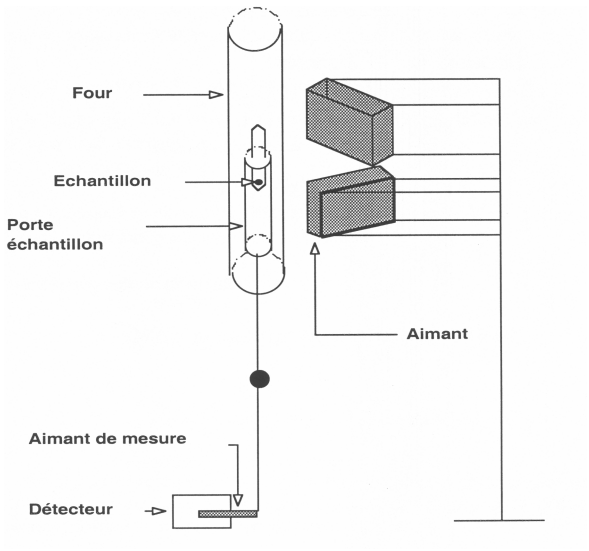


Figure 2.7 Schéma de la balance Faraday [CHA00].

2.5.1 Thermo-balance de type Faraday

Le dispositif expérimental utilisé est fait maison et appartient au département MCMF, Institut Néel, Grenoble. Un schéma de principe est présenté dans le figure 2.7. Le gradient de champ est réalisé via un aimant permanent avec un profil spécial. Le porte échantillon est situé à la partie supérieure d'une tige qui a une grande mobilité. La partie inférieure de la tige est liée à un dispositif électronique de mesure. Le dispositif est prévu avec un four qui permet l'échauffement de l'échantillon de 20°C jusqu'à 850 °C. Le signal électronique enregistré est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. Le coefficient de proportionnalité n'est pas précisé, donc les enregistrements $M(T)$ faits sont en unités arbitraires. L'enregistrement peut

être fait de manière continue en montant et en descendant la température. L'échantillon à mesurer est scellé sous vide dans une ampoule de quartz pour éviter l'oxydation pendant le chauffage. La vitesse de chauffage utilisée est de 5°C/minute et le signal est enregistré toutes les 10 secondes. Malgré le fait que cette mesure n'offre pas les valeurs absolues de l'aimantation, elle est très utile pour identifier la température à laquelle diverses transitions magnétiques ont lieu et le nombre de phases magnétiques présentes dans l'échantillon

2.5.2 Thermo-balance de type Weiss

Cette thermo balance a le gradient magnétique selon la direction X, raison pour laquelle elle est nommée aussi thermo balance horizontale.

Nous avons utilisé dans notre étude la thermo balance de Weiss appartenant à la Faculté de Physique, Cluj Napoca. Le schéma de principe de ce dispositif peut être trouvé dans la référence [POP01]. Cette thermo balance offre la possibilité de réaliser des mesures quantitatives. Dans ce cas aussi, les échantillons massifs ont été fermés dans des ampoules en quartz vidées pour éviter leur oxydation. Cette balance a été surtout utilisée pour faire des mesures de susceptibilité dans le domaine paramagnétique, qui ont permis la détermination de la constante de Curie et des moments magnétiques effectifs.

2.6 Magnétométrie par extraction

La loi de Faraday dit que si le flux magnétique (Φ) clos par une boucle conductrice varie par l'application d'un champ magnétique externe, une force électromotrice(e) va apparaître dans la boucle :

$$e = -d\Phi/dt \tag{2.13}$$

Le courant électrique induit dans la boucle circule de telle façon (la loi de Lenz) que le champ créé par ce courant supplémentaire va être opposé au champ magnétique appliqué. Ce phénomène est à la base de la magnétométrie à extraction.

2.6.1 Magnétométrie unidimensionnelle par extraction

Cette technique implique une détection de l'aimantation seulement dans une direction. Du point de vue pratique, les mesures ont été faites sur deux magnétomètres à extraction faits maison (BS1 et BS2), qui appartiennent au département Nanoscience (NANO) de l'Institut Néel, Grenoble. Leur schéma est présenté dans la figure 2.8. La mesure est basée sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon magnétique perpendiculaire à la surface des bobines de mesure. Conformément à l'équation (2.13), cette variation de flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si l'échantillon peut être assimilé à un dipôle magnétique, la variation du flux, $\Delta\Phi$, est proportionnelle à la composante verticale du moment magnétique de l'échantillon. Du point de vue technique, les bobines supraconductrices peuvent produire des champs magnétiques de mesures allant jusqu'à 10 T pour BS2 et 7 T pour BS1. Le montage BS2 est prévu avec un anticryostat à l'hélium, permettant donc de faire des mesures entre 2 K et 300 K. Dans le cas de BS1 l'anticryostat peut être remplacé par un four résistif, ce qui permet des mesures entre 300 K et 860 K. La précision des mesures est de 10^{-7}Am^2. Les mesures ont été faites sur des échantillons polycristallins en poudre ou massif à basse température (BS2) et sur massif (pour éviter l'oxydation de l'échantillon) à haute température (BS1). Deux types de mesures ont été pratiqués : a) des mesures en champ constant et température variable (→ susceptibilité en courant continu, $\chi_{dc}(T)$) et b) des mesures en champ variable et température constante (→ courbes d'aimantation isothermes, $M(H)_{T=\mathrm{ct}}$). Ces types des mesures ont permis d'obtenir des informations sur le comportement magnétique à basse température, les transitions magnétiques, l'évaluation de l'aimantation à saturation. Il est vrai que seule la composante verticale de l'aimantation est mesurée, mais comme le champ de mesure est orienté verticalement si l'échantillon arrive à saturation, on peut dire que la majorité des moments magnétiques sont orientés selon z et donc que la valeur mesurée reflète l'aimantation totale de l'échantillon.

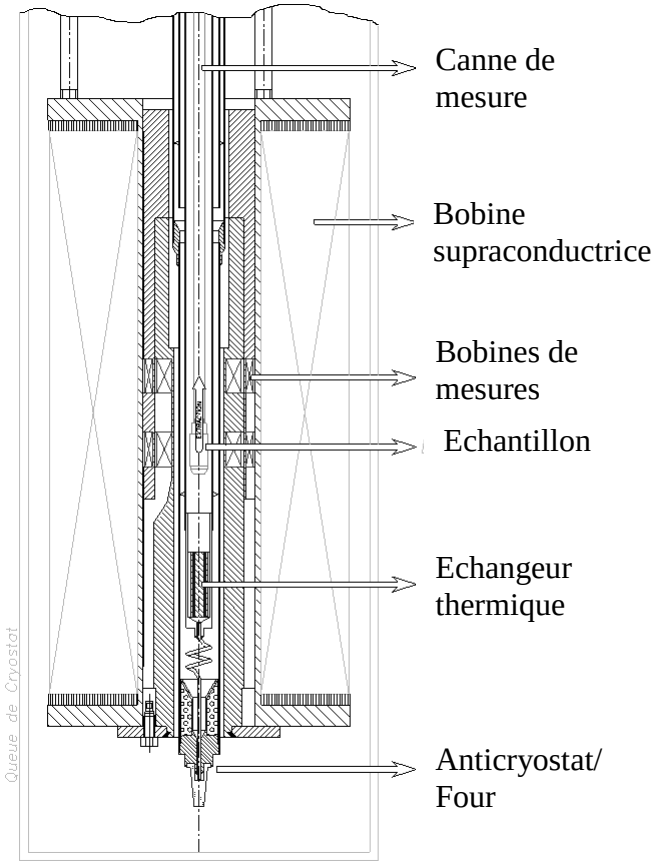


Figure 2.8 Schéma des magnétomètres à extraction BS1 et BS2 [NAN].

2.6.2 Magnétométrie polaire par extraction

Cette technique implique la détection de l'aimantation dans plusieurs directions simultanément. Le magnétomètre est similaire à BS1 et BS2, aux bobines de détection précédentes sont ajoutées deux séries de bobines de mesure, qui permettent la détermination de l'aimantation selon *X* et *Y*. La précision de mesure selon ces deux directions est de $5*10^{-7}\,Am^2$. Avec une préparation particulière de l'échantillon et en utilisant une canne d'extraction prévue avec un mécanisme de rotation de l'échantillon, cette technique peut permettre aussi la détermination de l'évolution de la direction de facile aimantation (DFA) et son évolution thermique. Une description détaillée du dispositif peut être trouvée dans la référence [DUF00]. Le magnétomètre peut délivrer un champ de mesure jusqu'à 8 T dans un intervalle thermique de 2 K à 300 K. Nous avons utilisé ce magnétomètre pour l'évaluation de l'évolution thermique de DFA. On a utilisé un échantillon orienté sous champ magnétique. La poudre très fine de l'échantillon ($\Phi \leq 32$ µ) a été mélangée avec une résine ayant une polymérisation longue (Araldite-24h). Le mélange est mis dans un porte échantillon cylindrique en plastique et soumis à un champ magnétique (0,4 T) pendant 24 h à 300 K. L'axe du cylindre (AC) est parallèle au champ d'orientation. L'échantillon préparé ainsi est

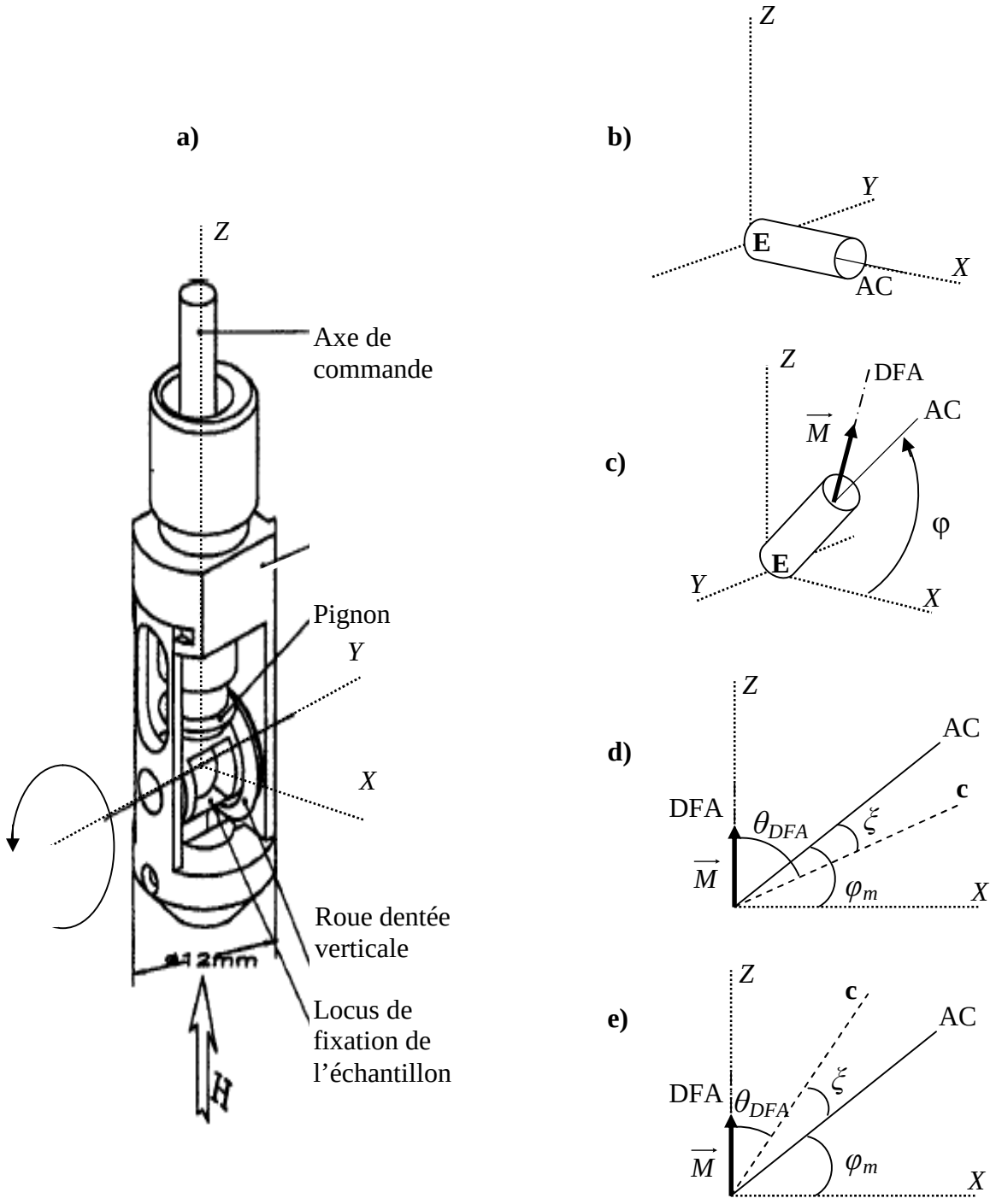


Figure 2.9 a) Schéma de principe du mécanisme de rotation d'échantillon [DUF00]; **b)** position de l'échantillon au début de la mesure**; c)** la rotation de l'échantillon**; d)** et **e)** détermination du θ_{DFAm} en fonction de la position de l'axe cristallographique **c** par rapport à l'axe de l'échantillon cylindrique; **Légende** : E= échantillon cylindrique ; XYZ =système cartésien en rapport avec le dispositif de rotation; AC= axe du cylindre (échantillon); $\overrightarrow{M}$ =aimantation de l'échantillon; DFA= direction de facile aimantation; **c**= axe cristallographique *c*; φ, φ_m, ξ, θ_{DFA} = angles.

fixé dans le dispositif de rotation attaché à la canne d'extraction (figure 2.9 a) de manière que l'axe du cylindre soit parallèle à l'axe *X* (figure 2.9 b). Cette position est celle de départ pour chaque mesure. Pendant la mesure l'échantillon subit une rotation autour de l'axe *Y* avec un pas de 2°. Pour chaque pas fait, une extraction est faite permettant d'enregistrer les composantes de l'aimantation selon *X*, *Y* et *Z* (le système orthogonal *XYZ* est attaché au dispositif de rotation, pas à l'échantillon ! -figure 2.9a). A la fin de la mesure, les diagrammes $M_X(\varphi)$, $M_Y(\varphi)$, $M_Z(\varphi)$ sont obtenus (φ est l'angle entre l'axe de l'échantillon et la direction *X* -figure 2.9c). A cause de la rotation autour de *Y*, $M_Y(\varphi)$ est constante. De ces diagrammes sont sortis les angles φ_m pour lesquels, simultanément, M_X est nulle et M_Z a un maximum. Cela correspond à un alignement de moment magnétique de l'échantillon ($\vec{M}$) selon la direction *Z*. Pour pouvoir déterminer la DFA[17] de φ_m, il est nécessaire de faire une association entre la direction de l'axe du cylindre (AC) et les directions cristallographiques. L'orientation de l'aimantation de l'échantillon dans le champ magnétique est réalisée par la rotation des grains de poudre (1grain = 1 cristallite mono domaine) de telle façon que l'aimantation du grain est selon le champ externe. La diffraction de rayons X en réflexion (RXr) sur un échantillon orienté peut révéler les plans perpendiculaires à $\vec{M}$ [18]. Tenant compte de la forme de l'échantillon pour ce type de mesure et de la forme de l'échantillon pour la mesure magnétique polaire, il est clair que les plans identifiés par RXr sont perpendiculaires à l'axe du cylindre (si les échantillons pour les deux mesures sont orientés sous champ à la même température !). Donc à la température d'orientation (T_{or}), après la solidification de la résine, l'aimantation et, implicitement, la DFA, sont orientées parallèlement à l'axe du cylindre et la direction cristallographique **c** est soit a) **c** || AC soit b) **c** ⊥ AC soit c) (**c** ; AC)=ξ, $\xi \neq 0°$ et 90°. Grâce à la solidification de la résine, les cristallites sont immobilisées et la position relative de **c** et AC reste la même quelles que soient les températures des mesures. Par contre, la direction de l'aimantation (DFA) peut varier avec la température selon les propriétés magnétiques de l'échantillon. Tenant compte de toutes ces précisions, les relations entre φ_m, θ_{DFA} et ξ sont :

pour **c** || AC à T_{or} $\quad \theta_{DFA} = |90 - \varphi_m|$ (2.14)

pour **c** ⊥ AC à T_{or} $\quad \theta_{DFA} = \varphi_m$ (2.15)

pour **c** incliné par rapport au AC : $\quad \theta_{DFA} = |\xi + |90 - \varphi_m||$ (2.16a)

à T_{or} ou $\quad \theta_{DFA} = |\xi - |90 - \varphi_m||$ (2.16b)

L'équation (2.16a) est valide pour la configuration montrée dans la figure 2.9d et l'équation (2.16b) pour celle décrite dans la figure 2.9 e. Il est évident que les équations (2.14) et (2.15) sont des cas particuliers des équations (2.16 a, b) pour $\xi = 0°$ et 90°. La détermination de θ_{DFA} dans le cas incliné n'est pas évidente, car il est nécessaire de connaître ξ et la direction de l'inclinaison, paramètres qui sont difficiles à déterminer pour un échantillon en poudre orientée.

Le θ_{DFA} a été déterminé à plusieurs températures ce qui a permis de tracer $\theta_{DFA}(T)$ et de déterminer les réorientations de spin et leur caractère.

[17] La direction de facile aimantation (DFA) est évaluée par l'angle formé entre cette direction et l'axe cristallographique **c** (θ_{DFA}).

[18] Voir sous chapitre 2.2, le paragraphe concernant la diffraction des rayons X sur un échantillon orienté en champ magnétique.

2.6.3 Magnétométrie par extraction sous pression

L'application d'une pression sur un échantillon magnétique peut conduire à une modification de l'aimantation. Les variations de l'aimantation ne sont généralement, pas très grandes, ce qui nécessite un dispositif de détection très sensible.

Nous avons mené les mesures sur un magnétomètre SQUID MPMS-5S équipé d'une cellule de pression. L'instrument appartient à Institut de Physique de Prague, République Tchèque. L'échantillon massif fixé dans une cellule de pression est déplacé entre les bobines de détection qui sont couplées à un détecteur SQUID [SQU]. La cellule de pression est faite maison et utilise un mélange d'huiles minérales pour assurer la transmission de la pression dans la cellule (pour plus de détails voir [KAM04]). La détermination de la pression est faite en utilisant une référence supraconductrice en plomb (Pb) pour laquelle la dépendance pression–température critique est connue. Le dispositif a une précision de détermination de l'aimantation de 0,3%. Les mesures ont été faites entre 5 K et 360 K dans des champs allant jusqu'à 5 T et des pressions jusqu'à 11,5 kbar.

2.7 Susceptométrie en courant alternatif

La réponse d'un échantillon magnétique soumis à un champ magnétique alternatif est complexe et est donnée par [DUY89] :

$$\chi = \chi' + i\chi'' \tag{2.17}$$

La réponse est donc composée d'une partie réelle χ', qui est en phase avec le champ magnétique alternatif appliqué et d'une partie imaginaire (χ'') qui caractérise la dissipation d'énergie. χ' est sensible à la variation de $\overrightarrow{M}$, pas à sa valeur absolue, ce qui fait de χ' une mesure très bonne pour l'identification de petite variation de M quand sa valeur est grande [MAR94]. Donc la susceptibilité ac est très utile pour observer les transitions magnétiques.

En pratique, nous avons suivi $\chi'(T)$ en utilisant un susceptométre ac développé au département MCMF à l'Institut Néel, Grenoble. Il est construit sur le principe de la méthode de l'inductance mutuelle. Le dispositif permet des mesures entre 2 K et 300 K. La bobine primaire est parcourue par une courant de 1 mA de fréquence réglable. La détection est réalisée par deux bobines secondaires connectées en série. L'échantillon (poudre ou massif) est mis au centre d'une micro bobine de détection. L'inductance mesurée est proportionnelle à χ' pendant que la résistance est reliée à χ''. Les mesures ont été faites à diverses fréquences, selon le composé. Il faut préciser que les mesures faites ainsi indiquent la présence des transitions magnétiques mais pas leurs natures.

2.8 Analyse des données

2.8.1 Données de diffraction. La méthode de Rietveld

L'analyse des diffractogrammes des rayons X sur poudre a été faite par :

a) les logiciels INDEX et EVA pour identifier la symétrie des composés, des impuretés et indexer les pics de Bragg. Les pics de Bragg identifiés dans le diagramme de diffraction (EVA) sont ensuite indexés par comparaison avec les positions calculées par le programme INDEX. Le calcul des positions est fait en utilisant des paramètres de maille proches de ceux de l'échantillon analysé et en tenant compte des conditions de réflexion caractéristiques à la symétrie cristalline de l'échantillon.

b) le logiciel CELREF [CEL], pour affiner les paramètres de maille**.** Le programme est basé sur l'ajustement des positions de Bragg par la méthode des moindres carrés sur les valeurs de $\sin^2(\theta)$.

L'analyse des diffractogrammes des neutrons sur poudre a été faite par :

a) la méthode de Le Bail (l'analyse du profil avec contrainte de maille)

b) la méthode de Rietveld (l'analyse du profil avec contraintes structurales) [RIE69] en utilisant le logiciel FULLPROF [FUL1, FUL2, ROD93-1]

L'analyse des diffractogrammes sur poudre par la méthode de Rietveld

L'analyse des donnés neutroniques sur poudre n'est pas une chose facile, car les lignes de diffraction se superposent[19]. Donc avant de pouvoir obtenir des informations sur l'échantillon il faut séparer la contribution de chaque famille de plans (h k l).

Un diffractogramme expérimental est caractérisé par quelques paramètres : les positions des pics, les intensités des pics, les largeurs à demi hauteur des pics, la forme des pics et l'intensité du signal de bruit de fond. Tous ces paramètres dépendent de l'échantillon et peuvent nous renseigner sur ces caractéristiques.

L'analyse du profil avec contraintes structurales appelée aussi la méthode de Rietveld est une technique qui a été développée pour la diffraction des neutrons sur poudre par H. M. Rietveld [RIE69], mais elle peut être utilisée aussi pour la diffraction de rayons X sur poudre. Cette méthode permet un ajustement du profil total en supposant que l'intensité de chaque point du diagramme est la somme des intensités de toutes les raies voisines individuelles. Cette méthode permet l'affinement simultané de la structure cristallographique (nucléaire) et magnétique.

Le principe de l'affinement est basé sur la statistique de moindre carré en cherchant la valeur minimale de S_y [YOU96] :

$$S_y = \sum_n w_n (y_n - y_{cn})^2 \tag{2.18}$$

où n est l'indice du $n^{i\text{éme}}$ point de mesure du diagramme,

[19] Voir chapitre 2.3.

y_n est l'intensité mesurée du $n^{iéme}$ point de mesure,
y_{cn} est l'intensité calculée du $n^{iéme}$ point de mesure,
$w_{j=}1/I_n$ est le poids du $n^{iéme}$ point de mesure
L'intensité calculée y_{cn} est déterminée par :

$$y_{cn} = y_{bn} + \sum_{\substack{phases \\ cristallines}} s \sum_K J_K L_K P_K A F^2 \phi_{nK} \tag{2.19}$$

où y_{bn} est l'intensité du bruit de fond au $n^{iéme}$ point de mesure
s est un facteur d'échelle
K représente les indices de Miller ($h\ k\ l$) des différents pics de Bragg
J_K est la multiplicité pour la réflexion K
L_K représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation
P_K est la fonction d'orientation préférentielle
A est le facteur d'absorption
F est le facteur de structure correspondant à la $K^{iéme}$ réflexion
ϕ_K est la fonction modélisant le profil de la réflexion K.

Comme il a été montré au sous chapitre 2.3, la forme de F varie selon si le réseau cristallin est identique à celui magnétique et si les neutrons sont polarisés ou pas. Si les mailles cristalline et magnétique sont distinctes, la somme sur K est faite sur toutes les raies K : structurales et magnétiques. La sommation est faite sur toutes les phases comprises dans l'analyse. Le terme de bruit de fond y_{bn} est introduit dans le cas où le diffractogramme initial n'a pas été « nettoyé » du bruit de fond. C'est une pratique courante de laisser le diffractogramme expérimental tel quel et de sommer une contribution estimée du bruit du fond à la valeur calculée de l'intensité. Donc avant de commencer l'analyse Rietveld, il est nécessaire de déterminer le bruit du fond.

La qualité de l'affinement (la concordance entre les observations et le modèle calculé) est évaluée en utilisant différents facteurs de mérite (critère statistique):

-le résidu de profil non pondéré:

$$R_p = \frac{\sum_n |y_n - y_{cn}|}{\sum_n y_n} \tag{2.20}$$

-le résidu de profil pondéré:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_n w_n |y_n - y_{cn}|^2}{\sum_n w_n y_n^{\ 2}} \right\}^{1/2} \tag{2.21}$$

-le résidu de profil attendu :

$$R_{\exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum_n w_n y_n^{\ 2}} \right\}^{1/2} \tag{2.22}$$

-le résidu de Bragg:

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K - I_{Kc}|}{\sum_K I_K} \tag{2.23}$$

-le résidu de la structure:

$$R_F = \frac{\sum_K \left| I_K^{\ 1/2} - I_{Kc}^{\ 1/2} \right|}{\sum_K I_K^{\ 1/2}} \tag{2.24}$$

- « chi carré » :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\exp}} \right] \tag{2.25}$$

où I_K, I_{Kc} sont les intensités observées et calculées pour la $K^{iéme}$ réflexion de Bragg à la fin de l'affinement, (N-P+C) est le nombre de degrés de liberté, N est le nombre de pics pris en compte dans l'affinement, P est le nombre des paramètres affinés et C le nombre de contraintes [CAR00]. R_p $R_{wp,}$ caractérisent l'accord entre le profil calculé et celui mesuré. R_{exp} donne la valeur minimale attendue de R_{wp}. Comme R_{exp} est une quantité réelle on peut voir que le nombre des paramètres affinés (P) doit être plus petit que celui des pics pris en considération pour l'affinement (N). R_B et R_F donnent une information sur l'accord entre les intensités intégrées, respectivement les facteurs de structure, expérimental et calculé. Il existe un résidu R_{mag} défini de la même façon que R_B pour la phase magnétique. Le facteur χ^2 représente un test statistique et donc, dans le cas d'une similitude parfaite entre le profil expérimental et celui calculé il doit être égal à l'unité. En pratique il est loin de l'unité et donc sa valeur n'est pas uniquement prise en compte mais on regarde plutôt son évolution pendant l'affinement : l'affinement est bon si χ^2 diminue.

Ce critère statistique d'évaluation est doublé par le critère graphique, représentant la différence entre les diagrammes mesurés et calculés. Ce deuxième critère est qualitatif, mais est très important car il sert de guide du processus d'affinement. Une modèle structural mal choisi, de grandes erreurs sur le facteur d'échelle ou sur le bruit du fond, sur la forme du pics ou sur les paramètres de maille sont rapidement dépistées en regardant la représentation graphique de la différence des deux diffractogrammes, pendant que pour les données numériques de sortie, parfois les erreurs ne sont pas aussi évidentes.

Si d'après les deux critères d'évaluation (statistique et graphique) le résultat de l'affinement semble « parfait » il doit être vérifié si le modèle obtenu a un sens physique (critère physique).

La méthode de Rietveld nécessite beaucoup ***d'informations de départ*** concernant les conditions expérimentales mais aussi des informations concernant l'échantillon. Citons pour *l'échantillon* : le nombre de phases, le groupe d'espace de chaque phase, les paramètres de maille approximatifs de chaque phase, les positions atomiques dans chaque phase, les facteurs d'agitation thermique de chaque atome, les moments magnétiques portés par différents atomes et leurs orientations, si l'échantillon est magnétique, le facteur d'absorption, le facteur de polarisation. Pour *les paramètres expérimentaux* citons: la longueur d'onde du faisceau de neutrons, le décalage du zéro, le bruit du fond, la forme des pics , la résolution instrumentale, l'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon.

Comme cette méthode utilise des paramètres cristallographiques de départ, elle permet seulement de tester un modèle structural, pas de déterminer la structure cristallographique ab-initio. Donc il faut au moins une connaissance approximative du modèle structural ou, à défaut, une hypothèse de structure de l'échantillon pour pouvoir utiliser la méthode de Rietveld.

Le bruit de fond peut être modélisé par un polynôme pour lequel les coefficients vont être affinés ou par une extrapolation faite entre les points qui ne contribuent pas aux pics de Bragg. La forme des pics dépend des différents facteurs expérimentaux (par exemple la géométrie des dispositifs de collimation) mais aussi de l'échantillon (par exemple les défauts, la taille des grains, les contraintes). La méthode nécessite une fonction d'ajustement des pics. Plusieurs types de modélisations de la forme du pic sont utilisés, parmi eux : Gauss (G), Lorentz (L) et pseudo-Voigt (pV). La dernière est un mélange entre les deux premières:

$$pV = \eta L + (1-\eta)G \qquad (2.26)$$

Cette écriture sous forme de combinaison linéaire permet un temps de calcul nettement inférieur à celui de la fonction de Voigt, qui est une convolution entre une Gaussienne et une Lorentzienne. Pour le facteur de mélange η, une valeur de départ doit être donnée, puis cette valeur peut être affinée. La résolution instrumentale, caractérisée par la largeur a mi-hauteur du pic de Bragg (H_j), dépend elle aussi des différents éléments constructifs du diffractomètre et a une dépendance angulaire. Dans le cas d'un profil Gaussien, la dépendance est :

$$H_n^{\ 2} = U \tan^2(\theta_n) + V \tan(\theta_n) + W \qquad (2.27)$$

ou U, V, W sont des paramètres à affiner (W, $U>0$, $V<0$), θ_n est l'angle de diffraction de la $n^{\text{ième}}$ raie du diagramme [CAG58]. Cette dépendance est réelle pour les diffractomètres avec une résolution moyenne, mais pas pour les diffractomètres à haute résolution pour lesquels l'influence de l'échantillon peut être déterminante (voir [YOU96]). L'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon induit une distorsion systématique de l'intensité des réflexions. Donc une fonction (P_K) qui modélise cette distorsion doit être introduite. Dans le cas de la diffraction de neutrons l'effet est moins visible dans les diffractogrammes car l'échantillon est grand et le porte échantillon est généralement cylindrique [YOU96].

Pour des informations supplémentaires sur cette méthode et sur le processus d'affinement se reporter aux références suivantes [RIE69, YOU96, ROD93-1, ROD93-2, McC99, HAM65].

2.8.2 Données magnétiques

Toutes les considérations faites et les équations utilisées dans l'analyse des données magnétiques sont présentées au début du chapitre dédié à l'étude magnétique (4), dans le sous chapitre 4.1.

Bibliographie

[BAC75] G. E. Bacon, *Neutron diffraction*, Clarendon Press-Oxford, (1975)

[BAL72] D. Bally, L. Benes, R. Manaila, *Difractia razelor X si a neutronilor*, Editura Tehnica, Bucuresti (1975)

[CAR00] J. R. Carvajal, *An introduction to FULLPROF*, https://www-llb.cea.fr/fullweb:powder.html (2000)

[CAG58] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **35** (1958) 223-8

[CEL] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/

[CHA00] C. Chacon Carillo, *Thèse de doctorat*, Université J. Fourier-Grenoble I (2000)

[CON75] P. Convert, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique, Grenoble, (1975)

[DIF] *D5000 info* : http://www.physik.tu-muenchen.de/lehrstuehle/E21/x_ray_lab/general.html

[DON96] J. J. Donovan, T. N. Tingle, *Microsc. and Microanalys.*, **2**(1) (1996) 1

[DUF00] D. Dufeu, E. Eyraud, P. Lethuillier, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**(2) (2000) 456

[DUY89] A. J. van Duyneveldt, « AC Susceptometer application note : AC Susceptibility studies in solid state magnetism », Lake Shore Cryotronics, INC 1989

[EBE76] J. P. Eberhart, *Méthodes de caractérisation des minéraux et de matériaux solides*, edition Doin, Paris (1976)

[FER01] C. Fermon, *J. Phys. IV France*, **11** (2001) Pr9-1

[FUL1] http://www.ill.fr/dif/Soft/fp/php/downloads.html

[FUL2] http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/index.html

[GOL92] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, « *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* », 2eme edition, Plenum, New York (1992)

[GRA99] E. Gratz, A. Lindbaum, P. Pototsching, *J. Magn. Magn. Mater.*, **196-197** (1999) 286

[HAM65] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **18** (1965) 502

[HEW75] A. H. Hewat, *Nucl. Instr. Methods*, **127** (1975) 361

[HEW76] A. H. Hewat, I. Bailey, *Nucl. Instr. Methods*, **137** (1976) 463

[ILL] Institut Laue Langevin, page web, http://www.ill.fr/index_sc.html

[MAG02] *Magnetism-vol. I Fundamentals*, E. T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schenkel (éditeurs), Kluwer Academic Publisher, (2002)

[KAM04] J. Kamarad, Z. Machatova, Z. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**(11) (2004) 5022

[MAR94] D. Martien, *Introduction to AC Susceptibility*, Quantum Design (1994) http://www.qdusa.com/resources/pdf/1078-201.pdf

[McC99] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 36

[MEZ93] F. Mezei, *Polarized neutrons* in *Neutrons and Synchrotron Radiation for condensed Studies, vol.1* Springer-Verlag, Berlin, (1993)

[NAN] Département Nano, Institut Néel, page web, http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr/poles/instru/bs2pagemere.html

[RAU02] H. Rauch, W. Waschkowski, *Neutron scattering lengths* in *Neutron Data Booklet*, editeurs A. J. Dianoux, G. Lander, ILL Neutrons for Science

[NEW] Dale E. Newbury, *Quantitative Electron Probe Microanalysis: Doing it right and Doing it wrong,* http://www.ctcms.nist.gov/~cecamp/spring04/EPMA%20Right&Wrong.pdf

[PAN93] J. Pannetier, *Neutrons* in *Neutrons and Synchrotron Radiation for condensed Studies, vol.1,* Springer-Verlag, Berlin, (1993)

[POP01] V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, *Fizica Materialelor-Metode Experimentale,* Presa Universitara Clujana, (2001)

[REE93] S. J. B. Reed, *Electron Probe Analysis,* 2eme édition., Cambridge University Press, Cambridge, 1993

[RIE69] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.,* **2** (1969) 65

[ROD93-1] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B,* **192** (1993) 55

[ROD93-2] J. Rodriguez-Carvajal, *Neutron difraction from Polycrystalline Materials* in *Lecture Notes of the First Summer School on Neutron Scattering,* Switzerland Paul Scherrer Institut (1993), 73

[SCH93] R. Scherm, B. Fak, *Neutrons –in Neutrons and Synchrotron Radiation for condensed Studies, vol.1,* Springer-Verlag, Berlin, (1993)

[SCH03] J. Schweizer, *J. Phys. IV France,* **111** (2003) 19

[SQU] http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/squid_magnetometers.php

[YOU96] *The Rietveld Method,* edité par R. A. Young, Oxford University Press, (1996)

Chapitre 3

Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$

3.1 Formation des composés $RCo_{5-x}Si_x$……...…… 49

3.2 Observations sur la stabilité des composés $RCo_{5-x}Si_x$……...…… 57

3.3 Propriétés structurales de composés $RCo_{5-x}Si_x$…….. 62
3.3.1 Propriétés à 300K…….……...…… 62
3.3.2 Evolution thermique des propriétés cristallographiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1…….. 70

3.4 Conclusions……...……. 77

Bibliographie…… 78

Le présent chapitre et le suivant sont consacrés à l'étude des modifications induites par la substitution Si/Co à faible taux dans RCo_5. La majorité des études faites auparavant ont été axées sur la substitution des éléments de groupe IIIB au Co, donc avec des éléments ayant un électron p^1 (B, Al, Ga)[20] . Dans ce contexte notre étude est axée sur la substitution d'un métalloïde de groupe 4B au Co, donc avec un élément qui a 2 électrons p (Si). Dans ce chapitre sont présentés les résultats concernant la formation, la stabilité et les propriétés cristallographiques des composés obtenus suite à la substitution Si/Co.

3.1 Formation des composés $RCo_{5-x}Si_x$

Les échantillons ont été préparés dans la stœchiométrie $RCo_{5-x}Si_x$, x = 1 et 0,5. L'exception est l'échantillon avec $SmCo_{5-x}Si_x$, dans lequel un excès de 4% de Sm (proportion massique) a été utilisé[21]. Les métaux terre rare, le cobalt et le silicium utilisés pour la fusion ont une pureté supérieure à 99,9 %. La série $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ a été obtenue par fusion à induction et la série RCo_4Si par fusion à arc. Les échantillons sont rapidement refroidis à la fin de la fusion par trempe en creuset froid[22]. Un traitement thermique à 900°C a été essayé pour chaque série. La fusion était faite dans une atmosphère d'argon et pour les traitements thermiques les échantillons ont été scellés dans des tubes de quartz sous vide de 10^{-3} mbar.

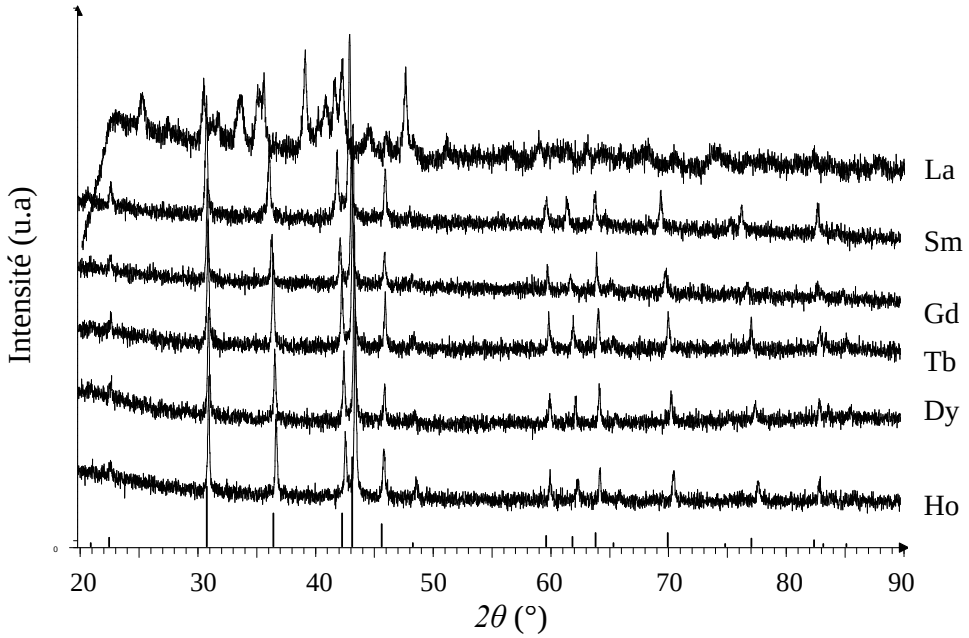


Figure 3.1 Diffractogrammes de rayons X des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ recuits, (R=La, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) à T=300°C et λ=1,54056 Å. Les traits indiquent les positions des pics de Bragg correspondants à la structure RCo_5.

[20] Voir le chapitre 1.
[21] Le samarium s'évapore pendant la fusion, donc un excès de Sm est utilisé pour éviter un déficit de cet élément dans l'échantillon par rapport à la stœchiométrie recherchée.
[22] Pour plus de détail sur la perpétration se reporter au chapitre 2.

L'analyse des phases et de leurs compositions a été faite en utilisant la diffraction de rayons X et la microanalyse X (EDXS) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, bruts de fusion et recuits, montrent dans chaque cas l'existence d'une seule phase cristallographique, phase de type $CaCu_5$, sauf dans le cas de l'échantillon avec le lanthane (figure 3.1). Par contre l'analyse MEB en électrons rétro diffusés montre l'existence, dans chaque échantillon, de plusieurs phases : une phase majoritaire et une ou deux phases minoritaires, selon l'échantillon. L'étude de la composition chimique, faite par la microanalyse X[23], indique que la phase majoritaire a la stœchiométrie attendue (tableau 3.1). Donc les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ attendus sont formés et ils ont une structure de type $CaCu_5$. Les phases secondaires, plus riches en élément de terre rare que la matrice, sont présentes en petites quantités et sont uniformément distribuées dans l'échantillon. Ces phases sont très fines ce qui fait que leur stœchiométrie est difficile à établir correctement, car le faisceau d'électrons va sonder inévitablement une partie de la phase majoritaire voisine. Comme ces phases secondaires ne sont pas visibles en diffraction X, leurs quantité est estimée en dessous de 5% et donc les échantillons peuvent être considérés comme contenant une seule phase ($RCo_{4,5}Si_{0,5}$).

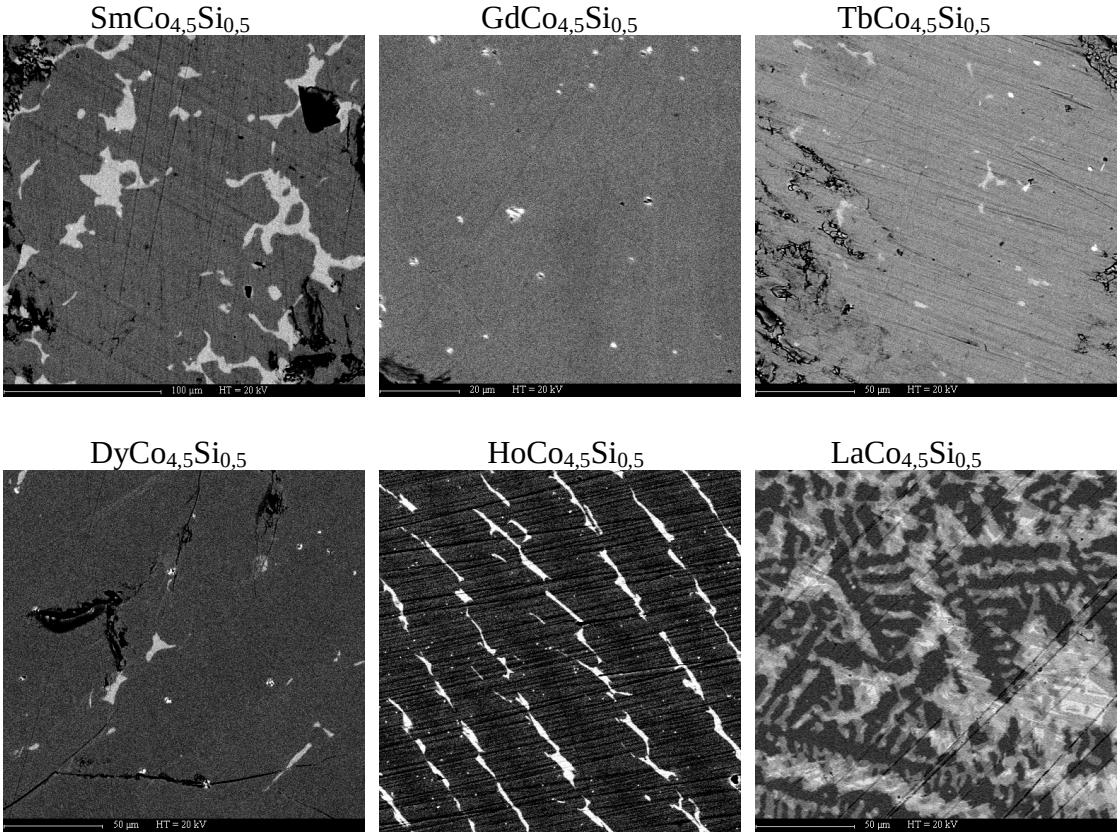


Figure 3.2 Images MEB en composition (électrons rétrodiffusés) des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ recuits. La phase majoritaire (grise) est la phase $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ attendue, sauf dans le cas de l'échantillon au La. Les phases secondaires (blanches) sont plus riches en R, mais leurs stœchiométries sont difficiles à déterminer à cause de leurs formes fines et dimensions réduites.

[23] Pour détail voir chapitre 2– l'analyse MEB.

Composé obtenu	R (% at) (±3%)	Co(% at) (±3%)	Si(% at) (±3%)
	16,66	***75,00***	***8,33***
$SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	16,6	74,8	8,6
$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	16,6	76,0	7,4
$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	16,0	76,0	8,0
$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	16,4	74,7	8,9
$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	15,5	76,5	8,0

Tableau 3.1.a Composition (en pourcentage atomique) de la phase majoritaire trouvée dans les échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, composition déterminée à partir de microanalyse X. Les valeurs marquées en italique sont celles attendues pour une stœchiométrie 1 : 4,5 : 0,5.

Phase	R (% at) (±3%)	Co (% at) (±3%)	Si (% at) (±3%)	% de phase dans l'échantillon
	16,66	***75,00***	***8,33***	
1 [$La(CoSi)_{13}$]	6,4	84,8	8,8	39,5
2	15,3	79,0	5,7	26,2
3-1	20,6	76,8	2,6	26,5
3-2	31,9	39,2	29,0	
4	37,3	61,2	1,5	7,5

Tableau 3.1.b Analyse compositionnelle de l'échantillon $LaCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les pourcentages des éléments sont atomiques et les valeurs de pourcentages des phases sont indicatives[24]. Les phases 3-1 et 3-2 ont le même contraste chimique, mais la proportion des éléments est différente, donc il s'agit de deux phases distinctes.

En ce qui concerne l'échantillon $LaCo_{4,5}Si_{0,5}$, l'analyse MEB en électrons rétro diffusés, figure 3.2, montre que l'échantillon est polyphasé. L'émission de la radiation X caractéristique montre qu'aucune de ces phases n'a la stœchiométrie 1:4,5:0,5 (tableau 3.1-b). On en conclut que le composé $LaCo_{4,5}Si_{0,5}$ ne se forme pas par la méthode utilisée.

[24] La détermination des proportions de phases est faite par extrapolation du pourcentage des phases en surface au volume ; l'évaluation du pourcentage de phase en surface est faite par la méthode du contraste.

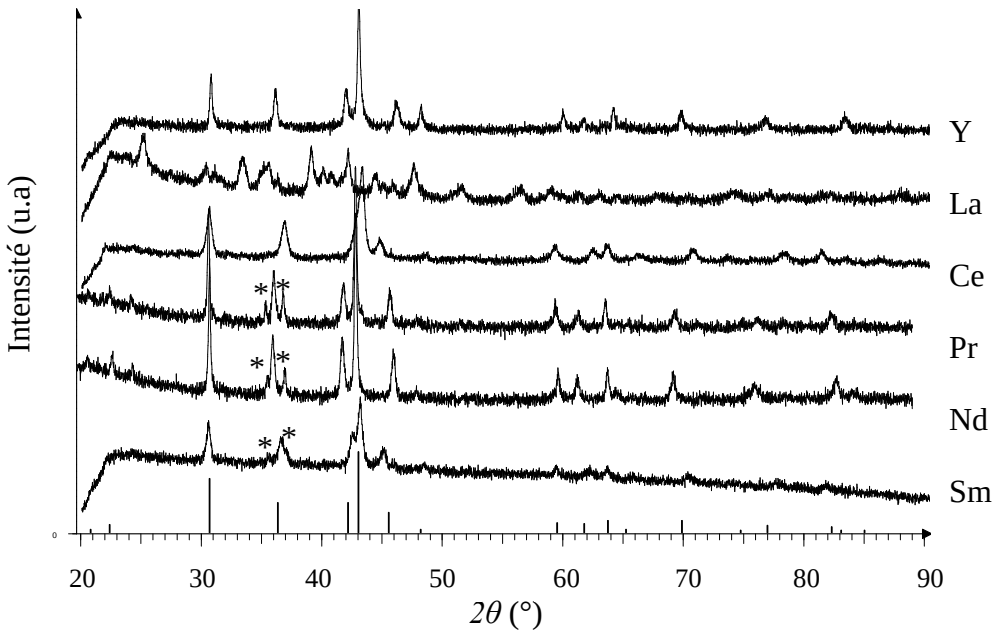


Figure 3.3 Diffractogrammes de rayons X des échantillons RCo_4Si brut de fusion (R= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) à T=300°C, λ=1,54056Å. Les traits indiquent les positions des pics de Bragg correspondants à la structure RCo_5. Les pics supplémentaires sont indiqués par le symbole*.

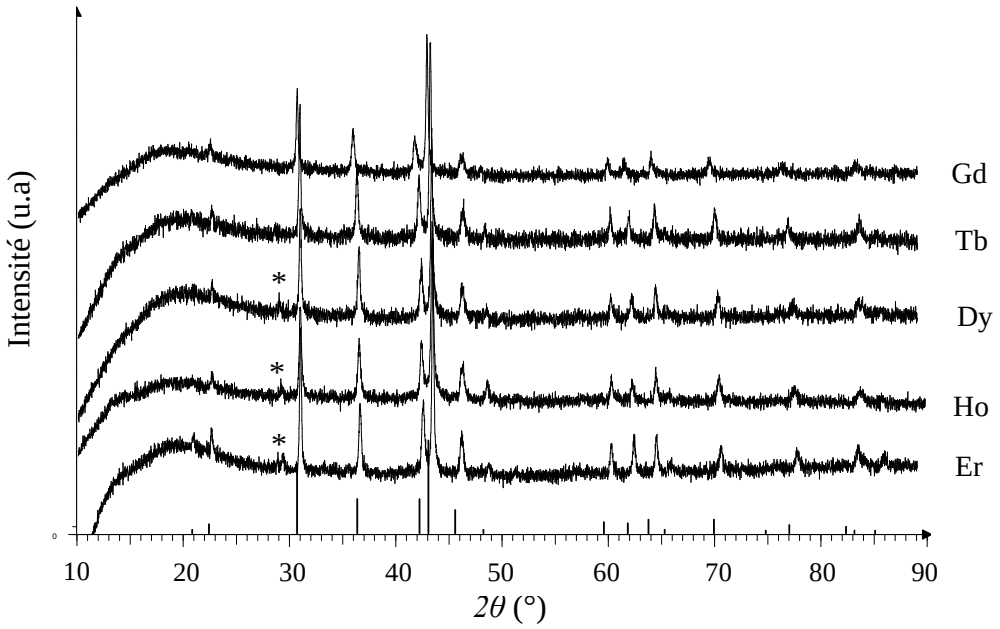


Figure 3.4 Diffractogrammes de rayons X des échantillons RCo_4Si brut de fusion (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er) à T=300°C, λ=1,54056Å. Les traits indiquent les positions des pics de Bragg correspondants à la structure RCo_5. Les pics supplémentaires sont indiqués par le symbole*.

Les diffractogrammes de rayons X sur les échantillons RCo_4Si bruts de fusion montrent l'existence d'une phase cristallographique de type $CaCu_5$, sauf dans le cas de l'échantillon au La (figure 3.3 et 3.4). L'analyse MEB montre que tous les échantillons RCo_4Si sont polyphasés (figure 3.5). Dans presque tous les cas (exception faite les échantillons au La, Ce et Sm) l'analyse EDXS montre que la phase majoritaire a la stœchiométrie attendue (tableau 3.2a et b). Les phases secondaires ont des formes et dimensions qui rendent difficile l'évaluation de leur stœchiométrie, comme c'était le cas des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$.

Dans les cas des échantillons au Sm et Ce, la teneur en Si de la phase majoritaire est plus grande pendant que la teneur en R est plus petite que les valeurs attendues (tableau 3.2a). Le déficit de R est probablement dû à la perte de Sm et Ce pendant la fusion (par évaporation dans le cas de Sm).

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons avec Pr, Nd et Sm ont deux pics supplémentaires (figure3.3). Ils sont attribués à une structure de type $ThCr_2Si_2$ (groupe d'espace I4/mmm) [BAN65]. Cette structure est largement répendue dans les composés ternaires R-T-M, plus de 400 composés ont été rapportés à ce jour [VLL91]. Dans les diffractogrammes des échantillons avec Dy, Ho et Er un petit pic supplémentaire est présent à bas angle. Il est attribué à la présence d'oxyde de terre rare R_2O_3. Les diffractogrammes des échantillons avec Y, Gd et Tb n'ont pas de pics supplémentaires.

On conclut que, sauf dans le cas du composé avec La, les composés RCo_4Si attendus cristallisent dans une structure de type $CaCu_5$. Les échantillons avec Y, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho et Er peuvent être considérés comme quasi monophasés (les phases secondaires ne sont pas détectables ou sont peu visibles en diffraction X). Les échantillons avec Pr, Nd et Sm peuvent être considérés comme biphasés, avec la seconde phase en quantité réduite. Le composé $LaCo_4Si$ ne se forme pas, pas plus que le composé $LaCo_{4,5}Si_{0.5}$. Ceci résulte sans doute de la trop large maille du composé $LaCo_5$ qui ne tolère pas la présence d'une élément de substitution de taille inférieure a celle du cobalt[25].

Un bilan de la formation des composés $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1 est donné dans le tableau 3.3.

[25] Voir l'explication de la page 65.

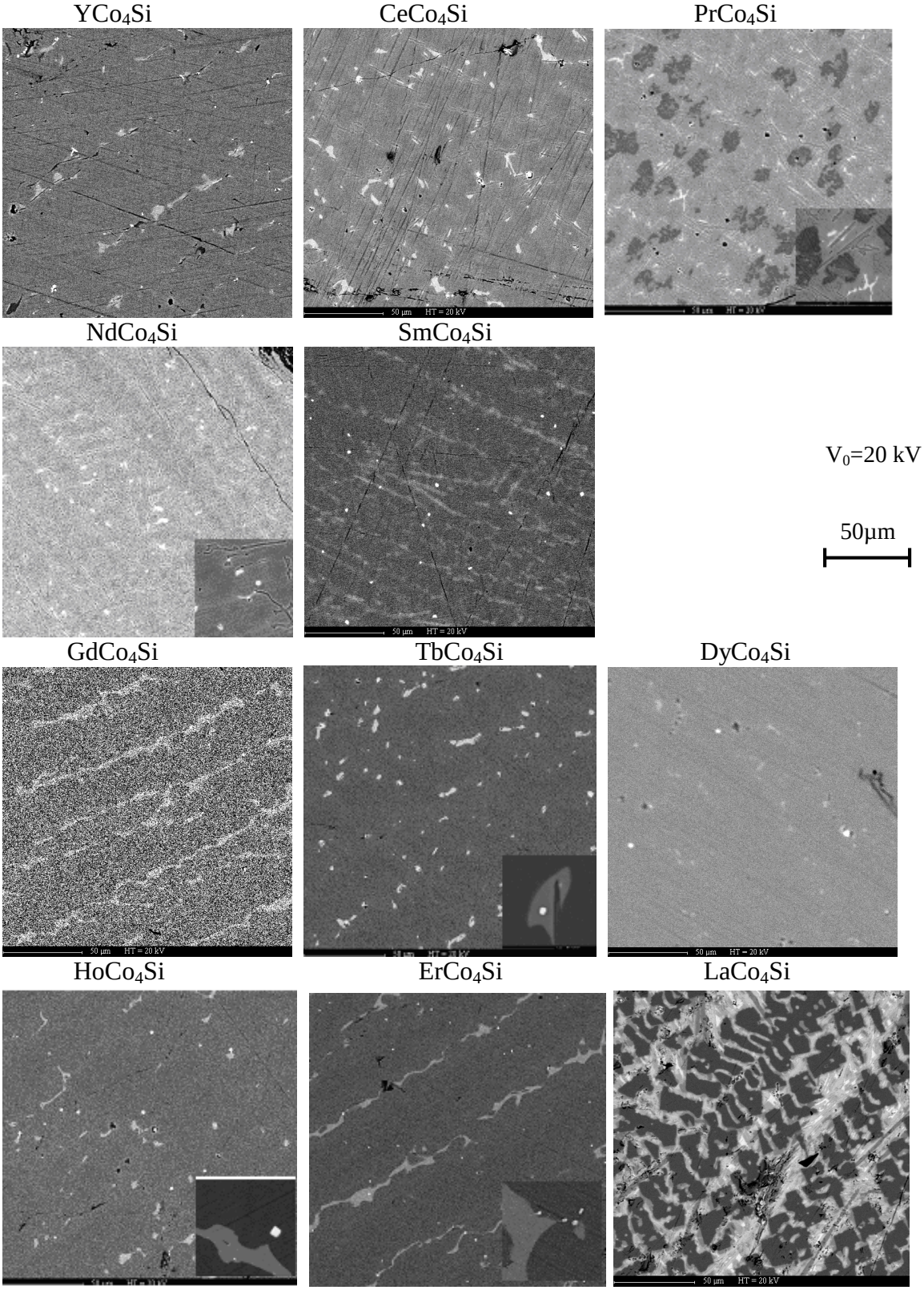


Figure 3.5 Image MEB en composition (électrons rétrodiffusés) des échantillons RCo_4Si. La phase majoritaire (grise) est la phase RCo_4Si attendue, sauf dans le cas de l'échantillon au La. Les phases secondaires (blanches) sont plus riches en R, mais leur stœchiométrie est difficile à déterminer à cause de leurs formes fines et dimensions réduites.

Composé obtenu	R (% at) (±3%)	Co (% at) (±3%)	Si (% at) (±3%)
	16,66	***66,66***	***16,66***
YCo_4Si	15,6	68,0	16,4
$Ce_{0,8}Co_{3,9}Si_{1,3}$	13,5	64,9	21,6
$PrCo_4Si$	15,3	70,7	14,0
$NdCo_4Si$	17,3	67,0	15,7
$Sm_{0,7}Co_{3,9}Si_{1,4}$	11,0	65,0	23,9
$GdCo_4Si$	16,7	68,5	14,4
$TbCo_4Si$	18,0	65,9	16,1
$DyCo_4Si$	19,5	65,4	15,2
$HoCo_4Si$	15,7	68,6	15,7
$ErCo_4Si$	16,0	67,4	16,6

Tableau 3.2 a Composition (en pourcentage atomique) de la phase majoritaire trouvée dans les échantillons RCo_4Si, composition déterminée à partir de microanalyse X. Les valeurs marquées en italique sont celles attendues pour une stœchiométrie 1 : 4 :1.

Phase	R (% at) (±3%)	Co (% at) (±3%)	Si (% at) (±3%)	% de phase dans l'échantillon
	16,66	***66,66***	***16,66***	
1 [$La(CoSi)_{13}$]	6,7	77,6	15,7	39,1
2-1	17,5	76,9	5,6	30,8
2-2	31,2	40,8	31,2	
3	37,9	60,4	1,7	30,1

Tableau 3.2.b Analyse compositionnelle de l'échantillon $LaCo_4Si$. La phase marquée entre parenthèses est la plus probable. Les pourcentages des éléments sont atomiques et les valeurs de pourcentages des phases sont indicatives. Les phases 2-1 et 2-2 ont le même contraste chimique, mais la proportion des éléments est différente, donc il s'agit de deux phases distinctes.

Composé	Formation	Pureté de l'échantillon (nombre de phases identifiées)			Type de structure du composé recherché (à 300K)
		RX	MEB	Evaluation globale	
$YCo_{4,5}Si_{0,5}$	*oui*	*1ph.*	*1ph.*	*mph.*	*$CaCu_5$*
$LaCo_{4,5}Si_{0,5}$	non	---	5 ph.	pph.	
$CeCo_{4,5}Si_{0,5}$	*oui*	*1ph.*	*1ph.*	*mph.*	*$CaCu_5$*
$PrCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	---	qmph.	$CaCu_5$
$NdCo_{4,5}Si_{0,5}$	*oui*	*1ph.*	*1ph.*	*mph.*	*$CaCu_5$*
$SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	1+1 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	1 ph.	mph.	$CaCu_5$
$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	1+2ph.	qmph.	$CaCu_5$
$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	oui	1 ph.	1+1ph.	qmph.	$CaCu_5$
$ErCo_{4,5}Si_{0,5}$	*oui*	*1ph.*	*1ph.*	*mph.*	*$CaCu_5$*
YCo_4Si	oui	1 ph.	1+3 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$LaCo_4Si$	non	---	4 ph.	pph.	
$Ce_{0,8}Co_{3,9}Si_{1,3}$	oui	1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$PrCo_4Si$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$NdCo_4Si$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$Sm_{0,7}Co_{3,9}Si_{1,4}$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$GdCo_4Si$	oui	2 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$TbCo_4Si$	oui	1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$DyCo_4Si$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$HoCo_4Si$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$
$ErCo_4Si$	oui	1+1 ph.	1+2 ph.	qmph.	$CaCu_5$

Tableau 3.3 Bilan sur la formation des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_4Si. Dans les colonnes RX et MEB est indiqué le nombre de phases identifiées par chaque méthode : « 1 » signifie l'existence d'une phase majoritaire ($RCo_{4,5}Si_{0,5}$ ou RCo_4Si, selon l'échantillon), le deuxième chiffre indique le nombre de phases secondaires. «ph.»= phases, «pph.»= polyphasé, «qmph.»=quasi monophasé «mph.»=monophasé. Les données en italique sont prises de [ZLO02-1]. Les techniques MEB utilisées sont : l'imagerie en électrons rétro diffusés et la microanalyse EDXS.

3.2 Observations sur la stabilité des composés $RCo_{5-x}Si_x$

Cette thèse n'a pas eu comme but principal l'étude de la stabilité des composés $RCo_{5-x}Si_x$, mais les expériences menées pour l'étude de leurs propriétés cristallographiques et magnétiques ont aussi apporté des informations sur ce sujet. Les observations et les commentaires correspondants sont présentés ci dessous.

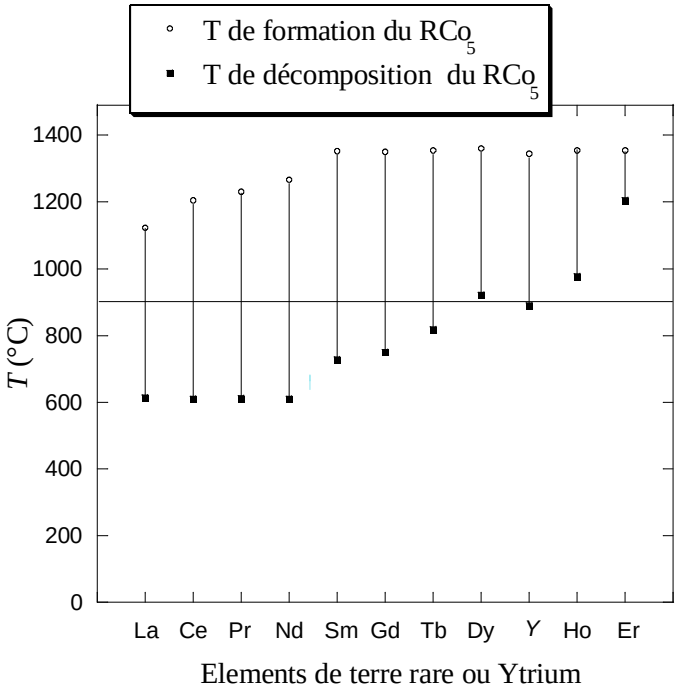


Figure 3.6 Intervalle de stabilité pour les composés RCo_5. Les valeurs des températures (T) de formation et de décomposition des phases RCo_5 sont extraites de la référence [BUS77, BIN96]. La température de traitement thermique à laquelle les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ ont été soumis est marquée par une ligne noire.

Les composés RCo_5 ne sont stables qu'à haute température et l'intervalle de stabilité diminue avec l'avancement dans la série–figure 3.6. Puisque les phases $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ identifiées après le traitement thermique des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 900°C/7 jours ont une structure de type $CaCu_5$, il peut être conclu que la présence d'une petite quantité de Si conduit à une stabilisation de la structure $CaCu_5$ à plus basse température dans le cas des composés (Dy, Ho, Er)Co_5 (figure 3.6). Les mesures thermomagnétiques $M(T)$ effectuées entre -30°C et 900°C sur les composés recuits $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont identiques en montant et en descendant en température ($T_c^{monte} = T_c^{descente}$, figure 3.7) ce qui indique que ces composés sont aussi stables en dessous de 900°C[26].

[26] Pendant la mesure thermomagnétique $M(T)$ de $RCo_{4,5}Si_{0.5}$ un court traitement thermique de l'échantillon a eu lieu car il est soumis à des températures allant jusqu'à 900°C et il reste environ 8h aux températures T>400°C.

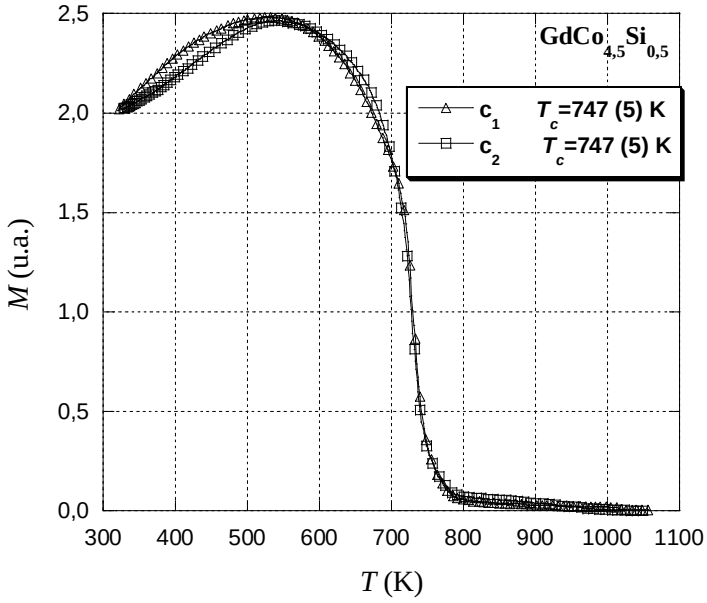


Figure 3.7 Exemple de courbe thermomagnétique pour les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ recuits (900°C/7 jours): c_1=courbe $M(T)$ en montant de la température, c_2=courbe $M(T)$ eu descendant de la température. Les températures de Curie déterminées[27] de ces courbes sont aussi mentionnées sur la figure.

Il a été mentionné au début de ce chapitre que dans chacun des échantillons $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ brut de fusion la phase dominante est une phase de type $CaCu_5$. La température de Curie et les positions des pics de Bragg de cette phase sont presque identiques à celle du composé $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ soumis au recuit ($\Delta T_c = T_c^{br} - T_c^{re} = 5°$, dans la barre d'erreur). On peut donc dire que la phase $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ existe aussi dans l'échantillon brut. Comme la synthèse a eu lieu par trempe du mélange liquide des éléments, les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ se forment à haute température. Cette température est nettement supérieure à 900°C. Nous en concluons que les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ existent à une température plus haute que 900°C. Rappelons que l'analyse thermomagnétique effectuée à basse température ne conduit pas a déstabiliser les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$.

En conclusion, nos observations indiquent que les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont stables à haute et à basse température. Cela montre qu'une petite quantité de Si dans les composés RCo_5 élargit notablement l'intervalle de stabilité thermique de ces composés.

[27] Pour la méthode de détermination de la température de Curie voir le chapitre 4.

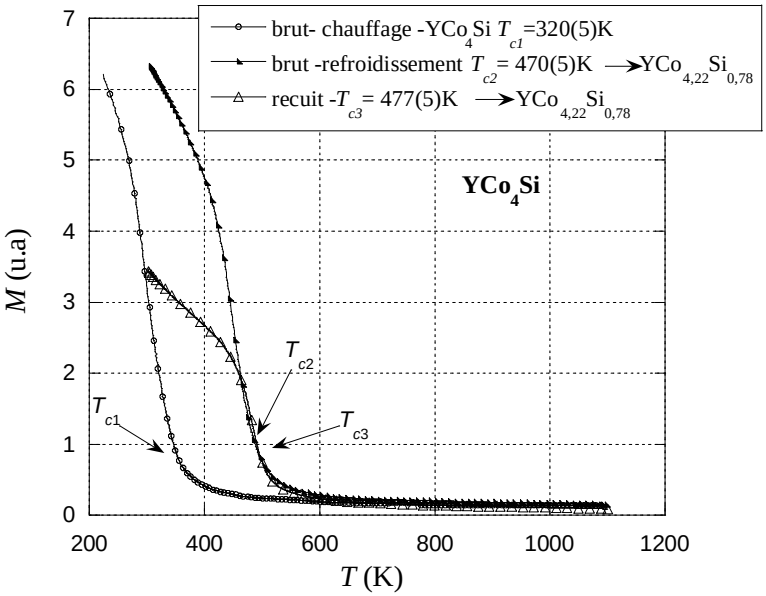


Figure 3.8 Courbes thermomagnétiques faites sur les échantillons YCo_4Si - brut et recuit. Observation : pour l'échantillon recuit la courbe thermomagnétique enregistrée en chauffant est identique avec celle enregistrée au refroidissement, donc $T_c^{chauffage} = T_c^{refroidissement}$.

Dans le cas des composés RCo_4Si les expériences montrent qu'ils sont stables seulement à haute température. Le composé YCo_4Si a été soumis à un traitement thermique à 900°C pendant 7 jours. Le diffractogramme de rayons X effectué sur l'échantillon recuit montre l'existence d'une phase de type $CaCu_5$ comme dans le cas de l'échantillon brut. Mais la température de Curie de l'échantillon recuit est plus grande que celle du composé YCo_4Si brut (figure 3.8) et plus petite que celle du composé $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ (T_c=673 K) [ZLO02-1]**.** En tenant compte que $T_c(x)$, dans la série $YCo_{5-x}Si_x$, présente une dépendance linéaire [28], la stœchiométrie de cette phase stabilisée à 900°C a été déterminée : il s'agit de $YCo_{4,22}Si_{0,78}$**.**

La mesure thermomagnétique $M(T)$ effectuée sur le composé YCo_4Si brut montre que la dépendance $M(T)$ enregistrée en montant la température est différente de celle obtenue à la descente [29]. La température de Curie déterminée de $M(T)$ enregistré à la descente de la température est identique à celle du composé $YCo_{4,22}Si_{0,78}$, stabilisé à 900°C (figure 3.8). Donc le composé $YCo_{4,22}Si_{0,78}$ est stable aux températures plus basses que 900°C, alors que le composé YCo_4Si n'est stable qu'à haute température (T>900°C).

[28] Voir le chapitre 4, sous chapitre 4.2.

[29] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20°C à 827°C et puis elle descend, donc la collection des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

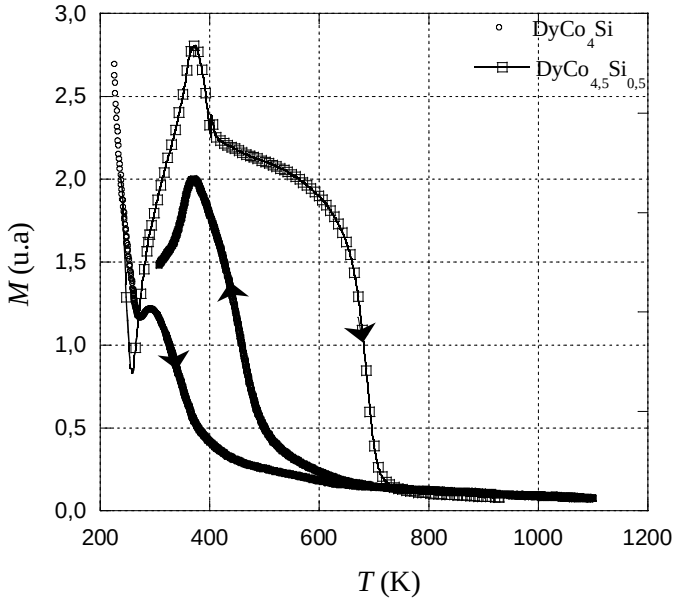


Figure 3.9 Courbes thermomagnétiques dans la série $DyCo_{5-x}Si_x$.

Le phénomène rencontré dans la mesure thermomagnétique faite sur YCo_4Si brut est général et il se retrouve sur toute la série des composés RCo_4Si. La température de Curie (T_c) déterminée de la courbe $M(T)$ enregistrée en descente de température est plus grande que celle déterminée lors de la montée en température ; de plus elle est inférieure à la température de Curie des composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ homologues (ex. figure 3.9). La diffraction de rayons X faite sur les échantillons soumis à la mesure thermomagnétique montre toujours la présence d'une phase de type $CaCu_5$. Donc, comme dans le cas de YCo_4Si, les autres composés RCo_4Si ne sont stables qu'à haute température (T>900°C) et les phases stables aux basses températures ont une teneur en Si plus faible, notée δ (tableau 3.4). Ces résultats contredisent les affirmations de Thang et al. [THA99] qui indiquent que les composés RCo_4Si sont stables à 900°C.

Composé	**δ (at.Si/f.u.)**
$YCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,78
$CeCo_{5-\delta}Si_\delta$	-
$PrCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,79
$NdCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,69
$SmCo_{5-\delta}Si_\delta$	-
$GdCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,82
$TbCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,82
$DyCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,82
$HoCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,80
$ErCo_{5-\delta}Si_\delta$	0,82

Tableau 3.4 Teneur maximale en Si (δ) de la phase stable en dessous de 900°C. L'erreur de détermination de δ est de l'ordre de ±0,03 at. Si/f.u.

Pendant la rédaction de ce mémoire nous avons trouvé une étude indépendante [JIN99], consacrée à la section isotherme du diagramme de phase ternaire Co-Pr-Si à 500°C. La concentration maximale en Si trouvée pour $PrCo_{5-x}Si_x$ à 500°C par [JIN99] est δ=0,78, valeur qui est en excellent accord avec la valeur δ déterminée par nous pour le composé avec Pr (tableau 3.4). Ceci conforte la détermination de δ faite ici.

Il est remarquable que la limite maximale de solubilité du silicium à $T \leq 900$°C (δ) dans les phases $RCo_{5-x}Si_x$ varie assez peu avec la nature de l'élément de terre rare.

En conclusion la solubilité du silicium dans la structure RCo_5 est dépendante de la température : si à haute température (T>900°C) les composés sont stables avec une teneur en silicium allant jusqu'à 1 atome de Si/f.u., pour 20°C<$T \leq$ 900°C la limite supérieure de solubilité est nettement plus faible, de l'ordre de (0,69-0,82) atome de Si/f.u., selon l'élément R allié. En outre, une teneur de Si comprise entre 0,5 et δ stabiliserait la structure $CaCu_5$ des composés RCo_5[30] jusqu'à la température ambiante (figure 3.10).

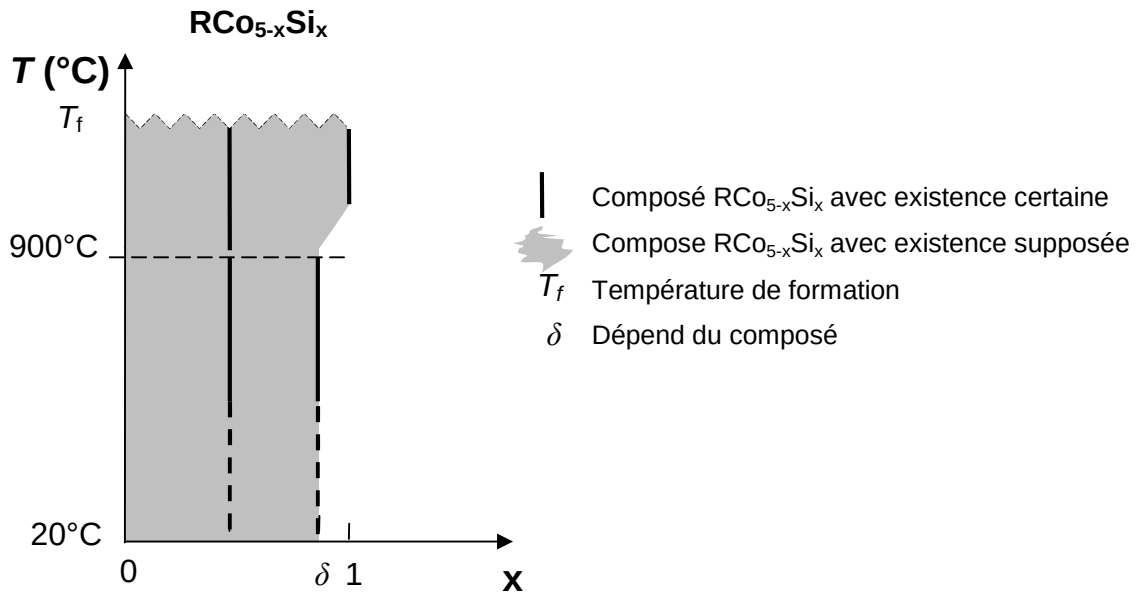


Figure 3.10 Schéma rassemblant les informations extraites concernant la stabilité des composés $RCo_{5-x}Si_x$. Les valeurs de δ pour chaque élément R sont données dans le tableau 3.4.

[30] A l'exception de $LaCo_5$ et $TbCo_5$, les autres RCo_5 composés sont stables seulement à haute température (figure 3.6) [BUS77, BIN96].

3.3 Propriétés structurales de composés $RCo_{5-x}Si_x$

3.3.1 Propriétés à 300 K

Comme nous avons mentionné précédemment, les composés intermétalliques RCo_5 cristallisent dans une structure de type $CaCu_5$, groupe d'espace P6/mmm (figure 1.4a). Les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_4Si cristallisent aussi dans ce type de structure à 300 K (figure 3.1, 3.3 et 3.4). Donc les composés de $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1 sont des composés de substitution. Les paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes de rayons X sont présentés dans le tableau 3.5.

Composé	***a* (Å)**	***c* (Å)**	***V* (Å)**
YCo_5	4,937	3,978	83,970
$YCo_{4,5}Si_{0,5}$*	4,940(1)	3,959(1)	83,670
YCo_4Si	4,958(8)	3,922(6)	83,493
$CeCo_5$	4,926	4,02	84,375
$CeCo_{4,5}Si_{0,5}$*	4,897(3)	4,020(4)	83,450
$Ce_{0,8}Co_{3,9}Si_{1,3}$	4,874(1)	4,040(1)	83,119
$PrCo_5$	5,024	3,988	87,174
$PrCo_{4,5}Si_{0,5}$	5,014(3)	3,972(3)	86,479
$PrCo_4Si$	4,990(3)	3,975(3)	85,717
$NdCo_5$	5,012	3,978	86,540
$NdCo_{4,5}Si_{0,5}$*	5,013(1)	3,966(1)	86,314
$NdCo_4Si$	5,002(2)	3,949(2)	85,567
$SmCo_5$	4,989	3,981	85,812
$SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	4,991(1)	3,956(1)	85,337
$Sm_{0,7}Co_{3,9}Si_{1,4}$	4,905(1)	4,011(1)	83,568
$GdCo_5$	4,976	3,973	85,194
$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	4,962(3)	3,963(3)	84,482
$GdCo_4Si$	4,986(3)	3,929(3)	84,590
$TbCo_5$	4,946	3,980	84,318
$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	4,947(3)	3,955(3)	83,815
$TbCo_4Si$	4,951(6)	3,921(6)	83,236
$DyCo_5$	4,933	3,983	83,939
$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	4,930(3)	3,960(3)	83,356
$DyCo_4Si$	4,927(2)	3,930(2)	82,621
$HoCo_5$	4,911	3,993	83,401
$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	4,915(3)	3,965(3)	82,937
$HoCo_4Si$	4,922(4)	3,928(4)	82,411
$ErCo_5$	4,883	4,007	82,742
$ErCo_{4,5}Si_{0,5}$*	4,870(1)	3,950(1)	81,131
$ErCo_4Si$	4,906(4)	3,930(4)	81,918

Tableau 3.5 Paramètres de maille des composés $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0, 0,5 et 1. Les données pour x=0 sont prises de [BUR90, LEM66] et celles marqués par * sont issus de [ZLO02-1].

La substitution Si par Co n'a pas une influence importante sur le paramètre de maille *a*, sauf dans le cas particulier du composé $SmCo_4Si$, situation discuté séparément (tableau 2.5, figures 3.11). Une légère augmentation de paramètre *a* avec la substitution peut être observée pour les composés avec des terres rares lourdes tandis que une tendance à la diminution de *a* est observée dans les composés avec terres rares légères. Mais on remarque que les valeurs ne sont pas très différentes de celles rencontrées dans la série RCo_5, à l'exception de $SmCo_4Si$. L'effet de la substitution Si/Co est plus visible sur le paramètre *c* (figures 3.12), qui diminue par rapport au paramètre *c* des composés parents. Il existe trois exceptions : $PrCo_4Si$, $SmCo_4Si$ et $CeCo_4Si$ –cas qui vont être discutés séparément. La diminution du paramètre *c* est proportionnelle au taux de substitution dans presque tous les composés (le cas des composés stœchiométriques). Quelques exemples sont présentés dans la figure 3.13. La diminution de *c* est plus accentuée dans le cas des composés avec des terres rares lourdes que dans le cas des composés avec des terres rares légères.

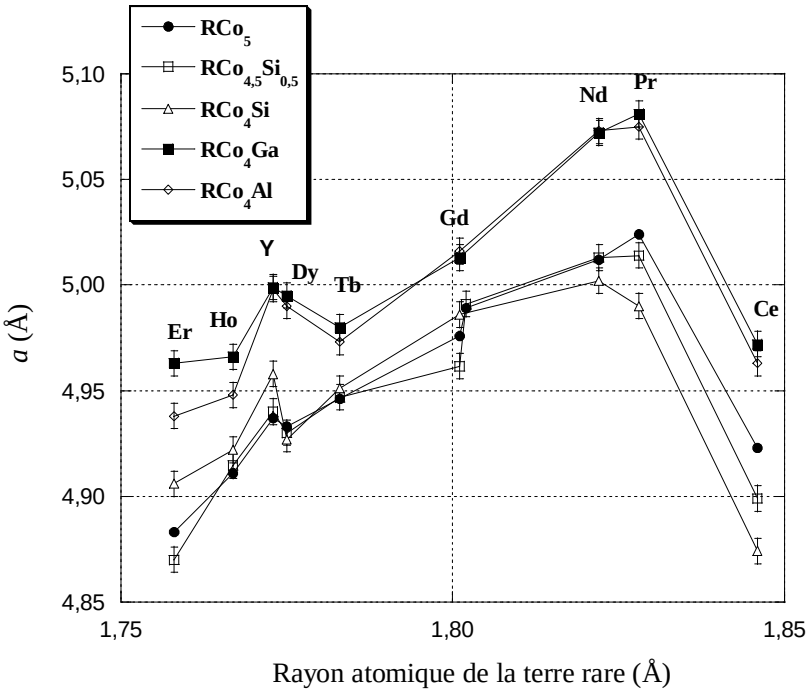


Figure 3.11 Evolution du paramètre de maille *a* en fonction du rayon atomique de la terre rare dans la série $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1 à 300 K, paramètre obtenu par diffraction des rayons X [COR07-2]. Les rayons des terres rares sont ceux issus de la référence [TEA68]. Les valeurs de *a* de RCo_5 [BUR90, LEM66], RCo_4Ga et RCo_4Al [ZLO02-1] sont représentées pour comparaison. Les valeurs pour $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = (Y, Ce, Nd, Er) sont prises de [ZLO02-1].

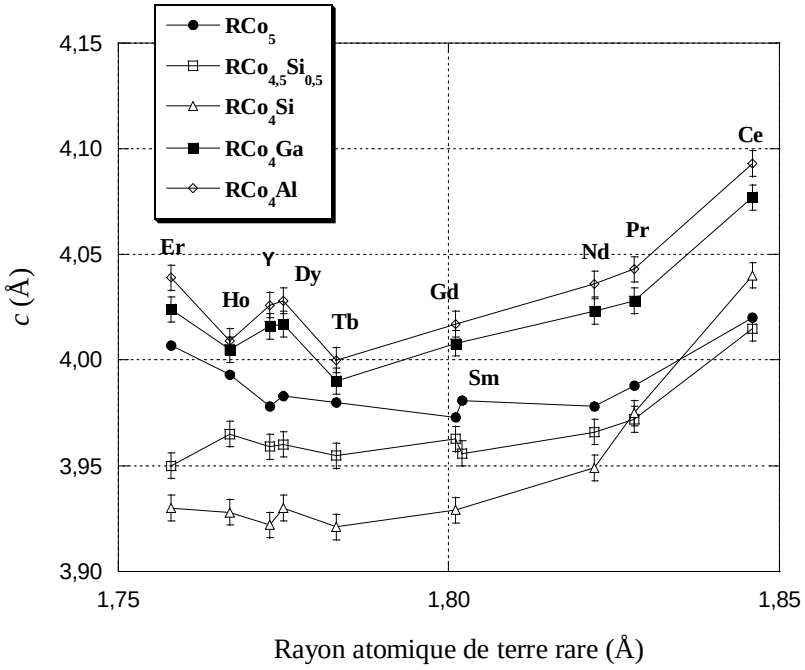


Figure 3.12 Evolution du paramètre de maille *c* en fonction du rayon atomique de la terre rare dans la série $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1 à 300 K, paramètre obtenu par diffraction des rayons X [COR07-2]. Les rayons des terres rares sont ceux issus de la référence [TEA68]. Les paramètres *c* de RCo_5 [BUR90, LEM66], RCo_4Ga et RCo_4Al [ZLO02-1] sont représentées pour comparaison. Les valeurs pour $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = (Y, Ce, Nd, Er) sont prises de [ZLO02-1].

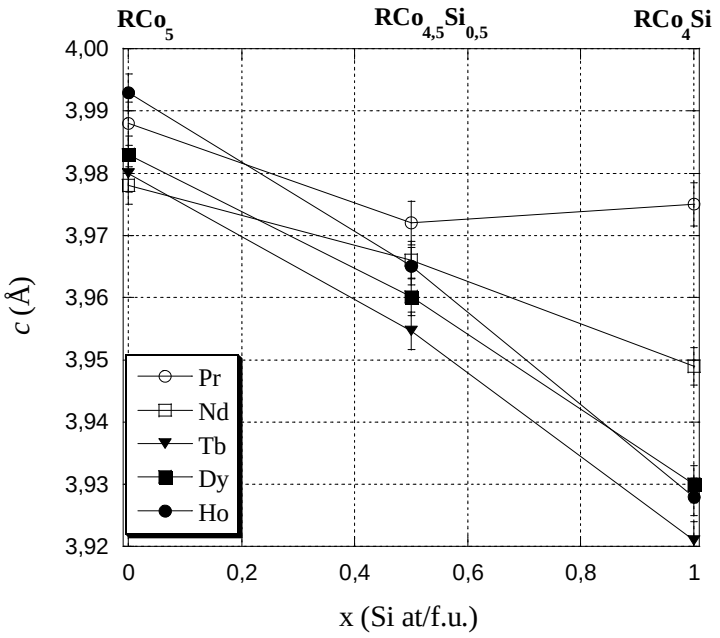


Figure 3.13 Evolution du paramètre *c* avec le taux de substitution dans la série $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1 (*T* = 300 K). La plupart des dépendances *c*(x) peuvent être décrites par une fonction linéaire : $c(x)= P_c\, x+Q$.

La quasi constance du paramètre *a* et la diminution du paramètre *c* avec la substitution du Co par Si suggère que les atomes de Si sont situés plutôt (sinon exclusivement) sur le site 3g dans tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1. Cette hypothèse a été validée pour les composés $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ [COR07-1], $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $DyCo_{4,5}Si_{0,5}$, YCo_4Si. L'affinement des diffractogrammes des neutrons sur ces composés montre que la substitution Si/Co a lieu seulement sur le site 3g (tableau 3.6)[31]. La même chose a été trouvée aussi dans les composés $YCo_{4,5}Si_{0,5}$, $CeCo_{4,5}Si_{0,5}$, $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$, $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1]. Ce site 3g est déterminant sur la taille du paramètre *c*. Donc le fait que le paramètre *c* diminue par rapport aux phases RCo_5 indique que la taille de Si est plus petite que la taille de Co. Les calculs de Teatum et al. [TEA68] montrent que la dimension de l'atome de Si est comparable à la dimension de l'atome de Co (R_{Si}=1,32Å, R_{Co}=1,25Å). Mais dans notre cas cette situation ne se vérifie pas.

Composé	**Localisation de Si (site)**
$YCo_{4,5}Si_{0,5}$*	3g
$CeCo_{4,5}Si_{0,5}$*	3g
$PrCo_{4,5}Si_{0,5}$	3g
$NdCo_{4,5}Si_{0,5}$*	3g
$SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	*3g*
$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	*3g*
$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	3g
$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	3g
$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	3g
$ErCo_{4,5}Si_{0,5}$*	3g

Composé	**Localisation de Si (site)**
YCo_4Si	3g
$CeCo_4Si$	*3g*
$PrCo_4Si$	*3g*
$NdCo_4Si$	*3g*
$SmCo_4Si$	*3g*
$GdCo_4Si$	*3g*
$TbCo_4Si$	3g
$DyCo_4Si$	3g
$HoCo_4Si$	3g
$ErCo_4Si$	3g

Tableau 3.6 La localisation de Si dans la structure cristallographique dans $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_4Si (détermination par diffraction neutronique). Les marquages en italique sont des localisations supposées. Les valeurs * sont prises de [ZLO02-1].

Dans les composés RCo_4Si (R = Nd, Gd, Tb, Dy , Ho, Er), le paramètre *a* varie peu par rapport à celui des composés $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0 et 0,5 homologues, mais par contre le paramètre *c* diminue proportionnellement au taux de substitution (figure 3.13). Il est donc probable que dans ces composés la substitution Si/Co ait lieu aussi exclusivement sur le site 3g, comme dans les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ homologues.

La préférence de Si pour le site 3g est inattendue. Il peut être remarqué dans les figures 3.11 et 3.12 que dans le cas de la substitution Al/Co ou Ga /Co les paramètres de maille sont plus grands que ceux des composés parents (RCo_5). Dans RCo_4Al l'élément p occupe exclusivement le site 3g, tandis que pour les composés RCo_4Ga il peut être trouvé sur les deux sites de Co, 2c et 3g, mais avec une préférence pour le dernier [ZLO02-1, KLO03]. Cette préférence de localisation a été expliquée par « l'effet de taille » : la substitution d'un atome plus petit (Co) par une atome plus gros (Al, Ga) induit l'augmentation des paramètres de maille (R_{Al}=1,43 Å>R_{Ga}=1,35Å>R_{Co}=1,25 Å) dans une matrice de Co [TEA68]) et l'atome gros va rentrer dans une position cristallographique correspondante à sa dimension. Donc l'atome de Al préfère le site 3g, tandis que l'atome de Ga, qui a une taille intermédiaire (plus

[31] Les résultats complets de l'affinement des diffractogrammes des neutrons seront présentés dans le chapitre 4, pour chaque série $RCo_{5-x}Si_x$.

proche de Co), peut rentrer dans les deux sites de Co [ZLO02-1]. Conformément à ce critère stérique il est attendu de retrouver les atomes de Si au niveau des deux sites de Co (2c et 3g), car les atomes de Si et Ga ont, d'après les calculs théoriques, presque la même taille (R_{Si}=1,32Å , R_{Ga}=1,35Å- dans une matrice de Co [TEA68]). Mais comme nous l'avons constaté, dans les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ le Si est exclusivement localisé sur le site 3g (tableau 3.6) et sa taille est plus petite que celle d'un atome de Co. Ainsi « l'effet de taille » ne peut pas être invoqué pour expliquer la préférence du Si pour le site 3g.

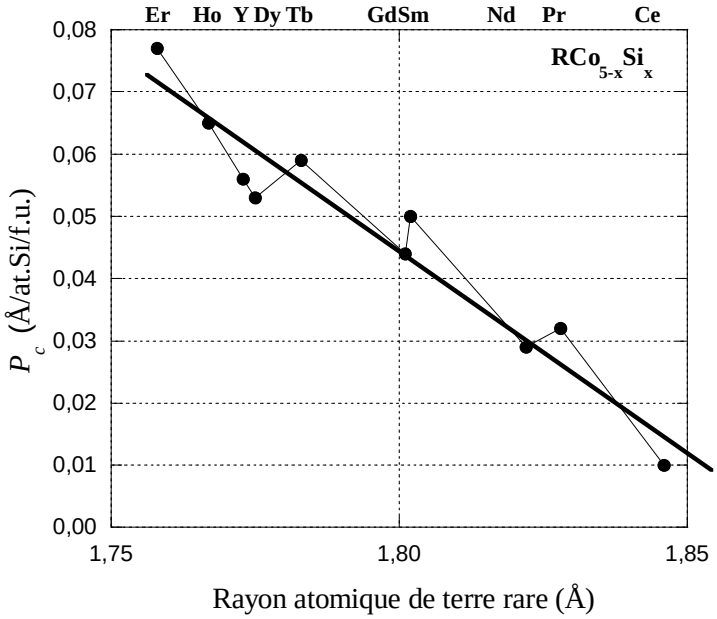


Figure 3.14 Evolution de la pente (P_c) de la fonction c(x) dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$ (figure 3.13) en fonction du rayon atomique de la terre rare, à 300 K. Pour les séries $SmCo_{5-x}Si_x$, $CeCo_{5-x}Si_x$ et $PrCo_{5-x}Si_x$, la détermination de P_c est faite en négligeant le paramètre c des composés $SmCo_4Si$, $CeCo_4Si$ et $PrCo_4Si$ qui présentent un écart de composition par rapport à la valeur attendue (déficit de R et excès de Si) –voir le sous chapitre 3.1.

Dans la structure $CaCu_5$, un atome situé dans le site 3g a plus de liaisons avec Ca (R) situé dans le proche voisinage (12) qu'un atome situé dans le site 2c (6). Donc il est possible que cette différence joue sur la préférence de Si pour le site 3g si l'affinité Si-R est plus forte que celle Co-R. Si cela est le cas, pendant la solidification du liquide ternaire R-Co-Si, l'atome de Si sera plus facilement « accepté » dans la position 3g que le Co. La force d'interaction R-Co ou celle de l'interaction R-Si dans un composé ternaire est difficile à évaluer. O. Moze et al. [MOZ95] ont utilisé l'enthalpie de mélange de solution binaire pour évaluer la force des interactions atomiques. Boer et al. [BOE88] ont calculé l'enthalpie de mélange pour les solutions binaires La-Si et La-Co. Les résultats montrent que l'affinité de La pour Si est plus grande que celle pour Co. L'affinité plus grande pour Si peut être extrapolée à tous les lanthanides [MEY85, BOE88] et cela permet d'expliquer la préférence de Si pour le site 3g.

L'influence importante de l'élément de terre rare sur le paramètre a est connue dans le cas des composés RCo_5, le paramètre a diminue avec la diminution du rayon atomique de la terre rare (R) à l'exception de Ce. Ce type d'évolution est retrouvé aussi dans le cas des composés $RCo_{5-x}Si_x$ x= 0,5 et 1 ou RCo_4M, M = Al ou Ga (figure 3.11). Cette constatation indique que

la dimension de l'atome de terre rare est un facteur déterminant en ce qui concerne l'établissement des dimensions dans le plan basal de la cellule élémentaire.

En ce qui concerne le paramètre *c*, aucune influence de la taille de la terre rare sur lui n'est observée dans le cas des composés RCo_5. Par contre, cette influence est observée dans la série $RCo_{5-x}Si_x$. La diminution du paramètre *c* dans les composés $RCo_{5-x}Si_x$ avec des terres rares légères est moins importante que dans le cas des composés avec des terres rares lourdes (figure 3.13). Les pentes (P_c) des dépendances *c*(x) montrées dans la figure 3.13 sont représentées dans la figure 3.14 en fonction du rayon atomique des terres rares. La diminution de la pente de *c*(x), avec l'augmentation de la taille de l'atome R est évidente. Donc la diminution du paramètre *c* est plus importante quand l'atome R est plus petit et moins importante quand l'atome R est grand. Cette évolution est facile à expliquer par la préférence du silicium pour le site 3g dans les $RCo_{5-x}Si_x$: la diminution de *c* due au remplacement des atomes Co par des atomes plus petits (Si) est limitée par la taille des atomes R situés dans les plans (**a**, **b**) successifs (les plans qui contiennent les positions atomiques 1a et 2c).

Les valeurs particulières des paramètres de maille des composés $SmCo_4Si$ et $CeCo_4Si$ sont liées à la déviation de la stœchiométrie 1 : 4 : 1. Comme nous avons présenté dans le paragraphe 3.1 (analyse EDXS), les deux composés ont une déficience en élément de terre rare et une excès de Si par rapport à la stœchiométrie attendue. La diminution drastique du paramètre *a* (figure 3.11) et l'augmentation importante du paramètre *c* (figure 3.12) dans le cas du composé « $SmCo_4Si$ » par rapport au $SmCo_5$ ou $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont cohérentes avec la présence des dumbbells[32] Co-Co (paires de substitution Co-Co) dans les positions vacantes de Sm. Ces « haltères », disposées parallèlement à l'axe cristallographique **c**, sont responsables de l'augmentation importante du paramètre *c*, malgré le taux élevé de silicium (~1,4 atome /f.u.). Comme mentionné précédemment, la longueur du paramètre *a* est dictée par la taille de la terre rare. Le « remplacement » de ces atomes par des paires d'atomes plus petites ($r_{Co}<r_R$ [TEA68]) réduit le paramètre *a*, ce qui explique donc la chute de ce paramètre en « $SmCo_4Si$ ». En ce qui concerne le composé « $CeCo_4Si$ », une situation similaire est supposée, mais la quantité de paires de substitution est réduite (l'augmentation du paramètre *c* est moins importante que dans le cas de composé « $SmCo_4Si$ »). Cela est en accord avec les mesures EDXS qui montrent un déficit de terre rare moins important que dans le composé « $SmCo_4Si$ » (sous-chapitre 3.1). Dans le composé $CeCo_5$, Ce a une valence variable (entre 3+ et 4+) ce qui détermine la chute du valeur du paramètre *a* par rapport aux autres composés avec terres rares légères. Le paramètre *a* de « $CeCo_4Si$ » a le même comportement (figure 3.11), indiquant que dans ce composé aussi la valence de Ce est variable.

Comme les positions de R (1a) vacantes sont remplies chacune par 2 atomes de Co la formule de ces composés (« $CeCo_4Si$ » et « $SmCo_4Si$ ») devient $R_{(1-\alpha/2)}Co_{(5-x+\alpha)}Si_x$. La détermination EDXS sur ces composés soutient une telle formule si on tient compte de la barre d'erreur.

Dans le cas du composé $PrCo_4Si$, l'augmentation du paramètre *c* par rapport à la valeur attendue est aussi probablement imputable, comme dans le cas des composés homologues avec Sm et Ce à la présence de paires Co-Co dues à un petit déficit de Pr.

[32] Dumbbell = voir le sous chapitre 1.2.

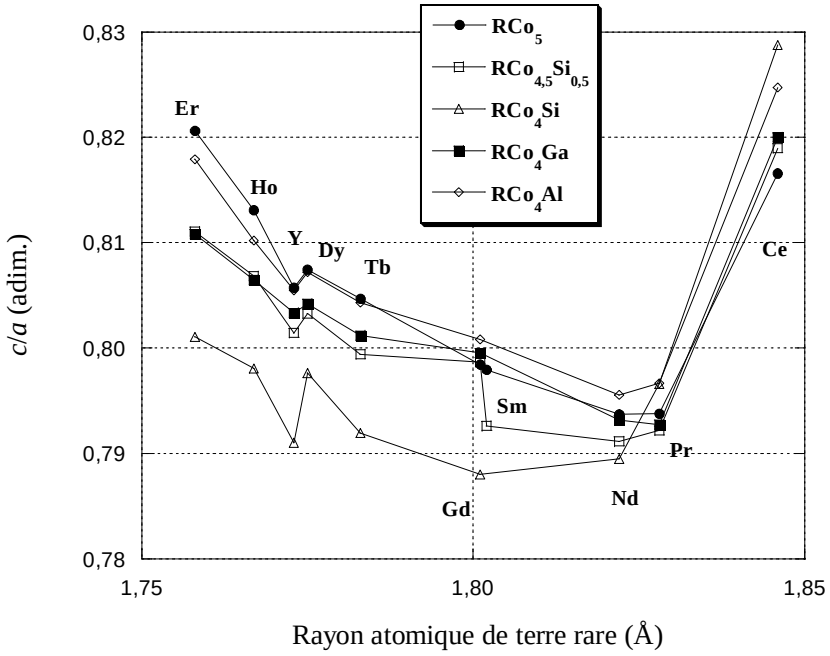


Figure 3.15 Evolution du rapport des paramètres de maille *c/a* en fonction du rayon atomique de la terre rare dans la série $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1, à 300 K, paramètres obtenus par diffraction des rayons X. Les valeurs de *c/a* de RCo_5 [BUR90, LEM66], RCo_4Ga et RCo_4Al [ZLO02-1] sont représentées pour comparaison. Les valeurs pour $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = (Y, Ce, Nd, Er) sont prises de [ZLO02-1].

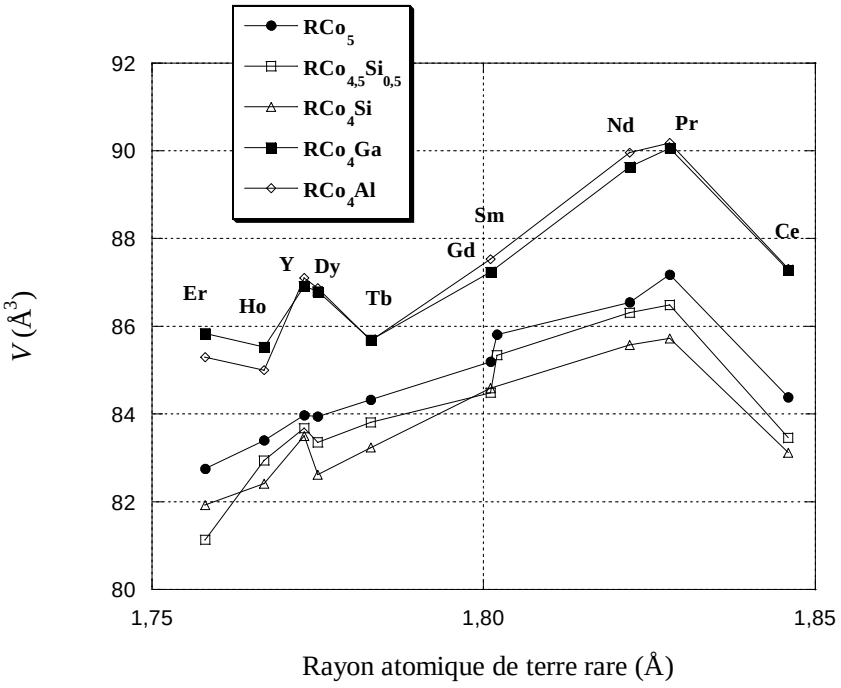


Figure 3.16 Evolution du volume de la cellule élémentaire en fonction du rayon atomique de la terre rare dans la série $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1 à 300 K. Les valeurs de RCo_5 [BUR90, LEM66] , RCo_4Ga et RCo_4Al [ZLO02-1] sont représentées pour comparaison. Les valeurs pour $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = (Y, Ce, Nd, Er) sont prises de [ZLO02-1].

La présence des paires de substitution dans des composés avec terres rares légères (Ce et Pr) est un phénomène atypique, car les dumbbell sont généralement retrouvés dans des composés RCo_5 avec terres rares lourdes.

Comme le paramètre *c* diminue avec la substitution pendant que le paramètre *a* reste presque le même, la cellule élémentaire de $RCo_{5-x}Si_x$ x = 0,5 et 1 s'aplatit par rapport à la structure $CaCu_5$ idéale[33] (figure 3.15). Cependant le volume de la cellule élémentaire ne diminue pas trop par rapport au volume de RCo_5 (figure 3.16), car le volume a une dépendance quadratique en *a* ($V=a\cdot a\cdot c\cdot\sin 120$).

[33] Voir chapitre 2.

3.3.2 Evolution thermique des propriétés cristallographiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1

Des mesures de diffraction neutronique ont été faites sur plusieurs composés ($PrCo_{4,5}Si_{0,5}$, $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, YCo_4Si, $TbCo_4Si$ et $HoCo_4Si$) à diverses températures ce qui a permis l'évaluation de leurs caractéristiques structurales à d'autres températures que l'ambiante. Les résultats complets des affinements seront présentés dans le chapitre 4, pour chaque série $RCo_{5-x}Si_x$. Nous présentons ici seulement les résultats concernant la structure cristallographique.

L'analyse des thermo-diffractogrammes enregistrés sur $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ montre que ce composé garde la structure $CaCu_5$ (P6/mmm) entre 2 K et 300 K (l'intervalle étudié). L'évolution thermique des paramètres de mailles est atypique (figure 3.17). Pendant que le paramètre *a* augmente avec la montée en température, le paramètre *c* diminue légèrement. La dépendance *a*(*T*) est la plus souvent rencontrée et elle est associée à l'augmentation de l'agitation thermique des atomes dans la direction **a** . L'évolution *c*(*T*) dans ce composé est similaire à celle trouvée pour le même paramètre dans $PrCo_5$ [AND85, AND95]. Dans ce cas là, le comportement est dû à l'effet INVAR [AND95]. On suppose la même chose dans notre composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$. Il est intéressant à remarquer qu'il n'y a pas de discontinuité dans l'évolution *c*(*T*) dans l'intervalle de la transition de spin (50-100) K[34], contrairement à ce qui a été trouvé dans le cas du composé $PrCo_4Al$ [ZLO02-2, ZLO02-3].

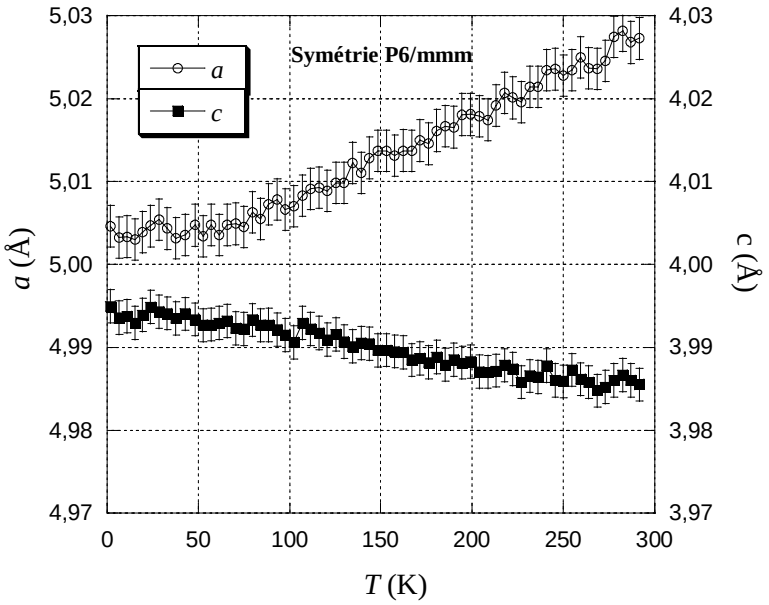


Figure 3.17 Evolution thermique des paramètres de maille dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ déterminée par diffraction neutronique.

Le composé YCo_4Si garde lui aussi la structure hexagonale $CaCu_5$ à basse température (2-300 K), figure 3.18. Les paramètres *a* et *c* augmentent légèrement avec la température, phénomène classiquement dû à l'augmentation de la vibration thermique des atomes. Cet effet est plus marqué dans la direction cristallographique **a** que **c**. Une telle situation est rencontrée

[34] Voir le chapitre 4.

aussi dans YCo_5 [AND85]. Dans ce cas-là, la très faible variation thermique du paramètre *c* est reliée à un phénomène magnétostrictif selon **c** [AND95].

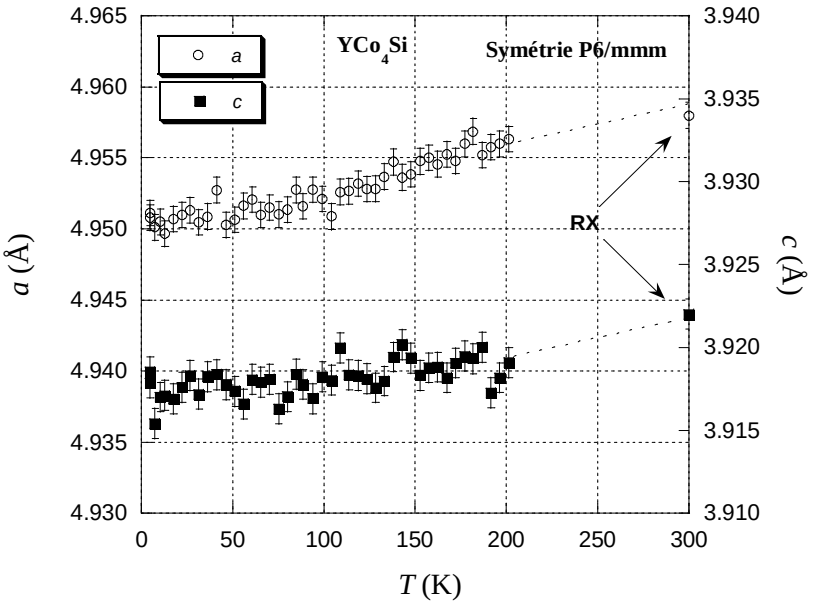


Figure 3.18 Evolution thermique des paramètres de maille dans YCo_4Si, déterminée par diffraction neutronique. A 300 K, les paramètres sont obtenus de diffraction de rayons X (RX).

Dans le cas des composés $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $TbCo_4Si$, $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $HoCo_4Si$, une réduction de la symétrie cristalline est observée. Notre étude montre que à basse température la structure (cristalline et magnétique) de ces composés est mieux décrite par le groupe d'espace Cmmm (orthorhombique) que par le groupe d'espace P/6mmm (hexagonal). La structure $CaCu_5$, qui a une haute symétrie, peut être aussi bien décrite par une symétrie plus basse telle que Cmmm. Si on décrit la structure $CaCu_5$ par le groupe d'espace Cmmm, les atomes sont situés dans les sites 2a (Ca) et 4g, 4f et 2c (Cu). Les caractéristiques de ces sites sont indiquées dans le tableau 3.7 (pour $CaCu_5$ le site orthorhombique 2c a x=0,333 ou 0,666). La cellule élémentaire dans ce cas est deux fois plus grande que celle utilisée dans la description hexagonale de la structure (figure 3.19). Les relations entre les paramètres des deux cellules sont les suivantes :

$$a_{\mathrm{Cmmm}} = a_{\mathrm{P6/mmm}}\sqrt{3} \quad (3.1)$$

$$b_{\mathrm{Cmmm}} = b_{\mathrm{P6/mmm}} = a_{\mathrm{P6/mmm}} \quad (3.2)$$

$$c_{\mathrm{Cmmm}} = c_{\mathrm{P6/mmm}} \quad (3.3)$$

$$a_{\mathrm{Cmmm}} = b_{\mathrm{Cmmm}}\sqrt{3} \quad (3.4)$$

La correspondance entre les mailles cristallines hexagonale et orthorhombique est schématisée sur la figure 3.19.

La diffraction neutronique faite à basse température sur les composés $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $HoCo_4Si$ montre que les atomes de Co situés dans les sites 2c, symétrie hexagonale (notés Co_{2c}), se déplacent vers les atomes R. Le déplacement se fait seulement

dans la direction $[210]_{hexa}$ = $\mathbf{a}_{Cmmm}$ (figure 3.19). Le déplacement atomique n'est pas très important, mais il induit quand même une diminution de la symétrie de la structure. Ces composés doivent donc être décrits par le groupe d'espace Cmmm plutôt que par le groupe P6/mmm.

Dans le cas du composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, le déplacement de Co_{2c} est accompagné par une déformation (distorsion) de la structure (cristalline et magnétique). Les paramètres de maille ne satisfont plus la relation 3.4 ($a_{Cmmm} = b_{Cmmm}\sqrt{3}$) (figure 3.20) ce qui signifie que la structure du composé est déformée par rapport à la structure $CaCu_5$ idéale hexagonale. Il semble que la structure est plutôt rallongée dans la direction de $\mathbf{b}_{Cmmm}$, car $b_{Cmmm} \neq b_{P6/mmm}$, et comprimée dans la direction $\mathbf{a}_{Cmmm}$ (figure 3.19). Ça correspond au rapprochement des atomes R dans la direction $\mathbf{a}_{Cmmm}$, dû au rapprochement des atomes Co_{2c} des atomes R.

La distorsion diminue avec l'augmentation de la température ($a_{Cmmm} \rightarrow b_{Cmmm}\sqrt{3}$) – figure 3.20 et elle disparaît brusquement à 150 K, la structure revenant à une symétrie hexagonale. Le paramètre a de la structure déformée (a_{Cmmm}) augmentent rapidement avec la température, pendant que les paramètres b_{Cmmm} et c_{Cmmm} restent quasi-constants.

Apres la transition de symétrie, les paramètres de maille (a, c) augmentent avec la température, à cause de l'augmentation des vibrations thermiques (figure 3.20). L'analyse par diffraction neutronique sur $HoCo_4Si$ montre que dans ce composé aussi un déplacement unidirectionnel des atomes Co_{2c} vers les atomes R a lieu (direction $[210]_{hexa}$ =$\mathbf{a}_{Cmmm}$). Le déplacement a lieu aussi à basse température et est accompagnée par la distorsion de la structure $CaCu_5$ ($a_{Cmmm} \neq b_{Cmmm}\sqrt{3}$ - figure 3.21). Mais la distorsion n'est pas aussi importante que dans le cas du composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$. La dépendance en température du paramètre a_{Cmmm} est très lente. Donc le facteur (l'interaction) qui détermine le déplacement de Co_{2c} est plus forte que dans le composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$. Il semble que l'augmentation de la quantité de silicium induise une distorsion plus petite mais plus stable. La distorsion disparaît autour de 150 K laissant place à une symétrie P6/mmm.

Site	**Position du site**	**Symétrie du site**	**Correspondance en symétrie hexagonale (groupe d'espace P6/mmm)**
2a	(0, 0, 0)	mmm	1a
4g	(x, 0, 0)	2mm	2c
4f	(1/4, 1/4, 1/2)	. . 2/m	3g
2c	(1/2, 0, 1/2)	mmm	

Tableau 3.7 Caractéristiques des sites atomiques dans une structure $CaCu_5$ décrite par le groupe d'espace Cmmm [HAH92], x=0,333 ou 0,666.

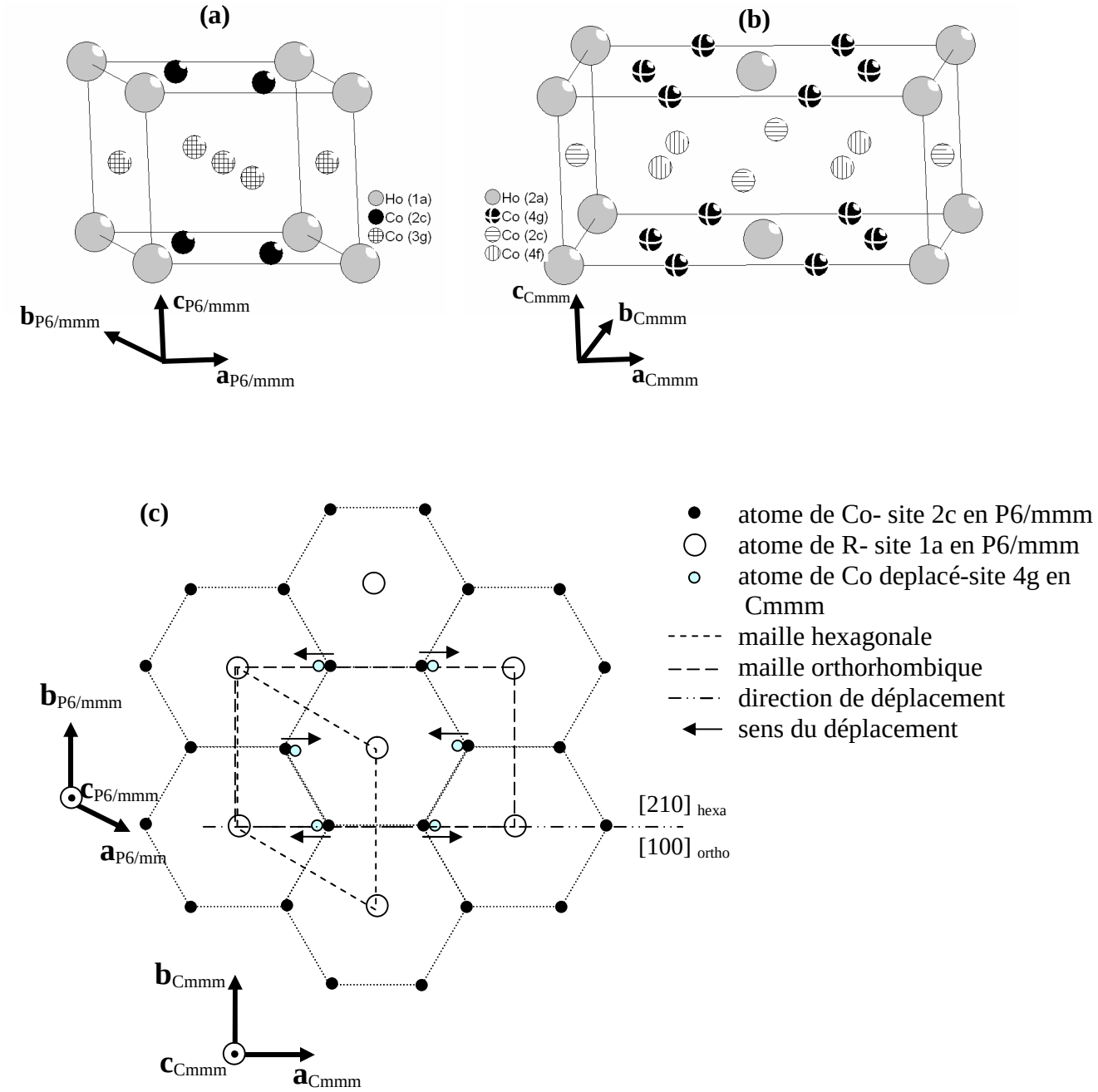


Figure 3.19 Cellules élémentaires choisies pour décrire les composés $RCo_{5-x}Si_x$**,** dans la symétrie P6/mmm **(a)** et la symétrie Cmmm **(b)**. **c)** Représentation du plan (**a**, **b**) de la structure de type $CaCu_5$ non déformé. Dans la figure sont indiqués les cellules élémentaires de chaque symétrie utilisée pour la description de la structure, ainsi que les déplacements des atomes à $T<T_{sr}$.

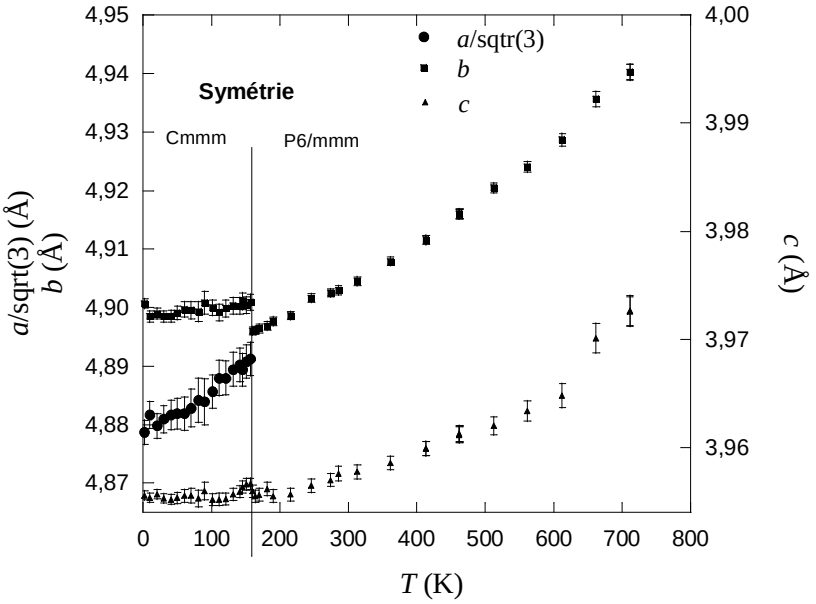


Figure 3.20 Evolution thermique des paramètres de maille dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, déterminée par diffraction neutronique.

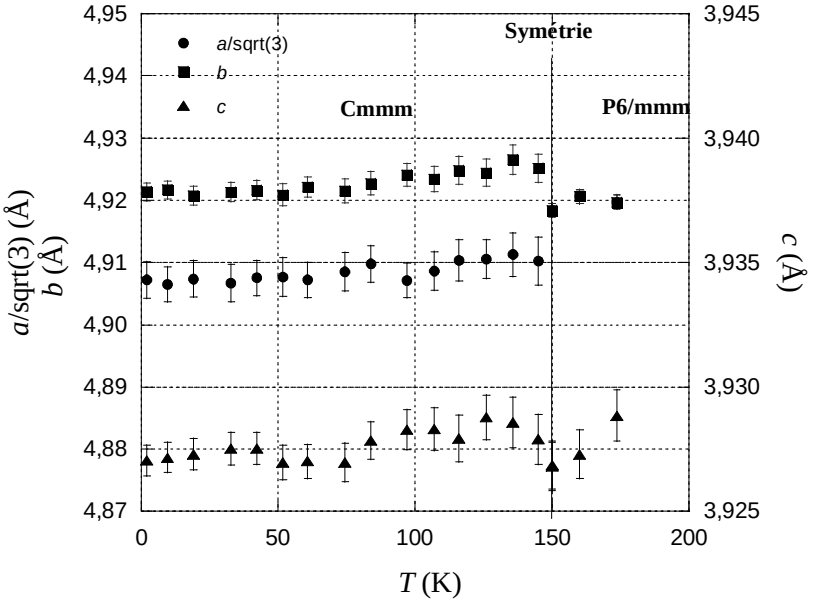


Figure 3.21 Evolution thermique des paramètres de maille dans $HoCo_4Si$, déterminée par diffraction neutronique.

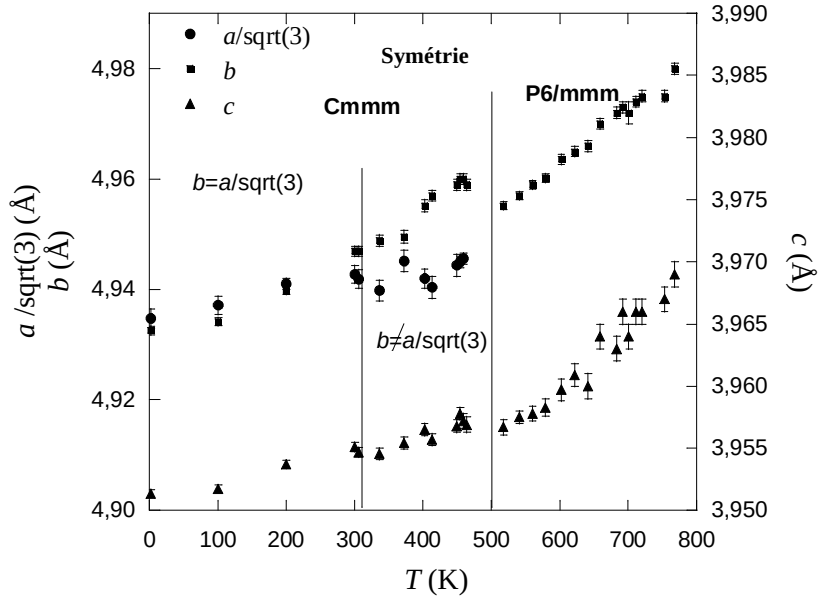


Figure 3.22 Evolution thermique des paramètres de maille dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, déterminée par diffraction neutronique.

Dans le cas du composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, comme dans le cas des composés avec Ho, une diminution de la symétrie est observée (P6 /mmm→ Cmmm à T<500 K -figure 3.22). Il faut noter que dans le cas de $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ le déplacement des atomes Co_{2c} n'est pas accompagné par une distorsion de la structure ($a_{Cmmm} = b_{Cmmm}\sqrt{3}$) entre 2 K et 300 K. Une distorsion semble apparaît entre 300 K et 500 K. Au dessus de 500 K, la structure de composé devient hexagonale. L'évolution thermique des paramètres de maille montre une contribution thermique plus importante sur le paramètre *a*. Signalons que cette modification de la symétrie est rencontrée aussi dans un autre composé dérivant de $TbCo_5$: $TbCo_3B_2$ [DUB05].

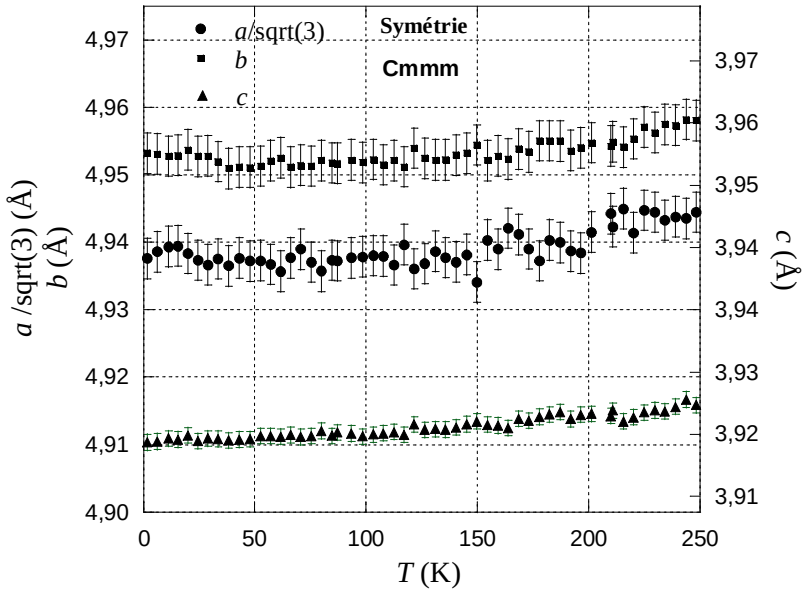


Figure 3.23 Evolution thermique des paramètres de maille dans $TbCo_4Si$, déterminée par diffraction neutronique.

En ce qui concerne le composé $TbCo_4Si$, il est bien décrit dans une symétrie Cmmm à T<250 K (figure 3.23). Le déplacement des atomes Co_{2c} est accompagné par une distorsion de la structure ($a_{Cmmm} \neq b_{Cmmm}\sqrt{3}$).

La disparition de la distorsion structurale observée dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ $TbCo_4Si$ et $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ a lieu autour de la réorientation de spin. Il est donc très probable que toutes ces modifications cristallographiques soient liées à l'orientation des moments magnétiques. Ces modifications sont vues comme preuves d'un effet magnétostrictif[35].

[35] Pour information sur la réorientation de spin et ces conséquences voir les sous chapitres 4.7.5 et 4.9.5.

3.4 Conclusions

Par une étude systématique des composés de substitution $RCo_{5-x}Si_x$ on a montré que :

- les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy ou Ho et RCo_4Si, R= Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho ou Er, tout comme $Ce_{0,8}Co_{3,9}Si_{1,3}$ et $Sm_{0,7}Co_{3,9}Si_{1,4}$ ont été obtenus. Les échantillons sont quasi-monophasés.
- aucun des composés $LaCo_{4,5}Si_{0,5}$ or $LaCo_4Si$ ne se forme.
- les composés RCo_4Si préparés sont stables seulement à haute température (T>900°C), alors que les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont aussi stables à basse température (jusqu'à la température ambiante).
- un taux de substitution x≤0,82 atome de Si/f.u., assure la stabilisation de la structure $CaCu_5$ (P6/mmm) à basse température.

L'étude des propriétés cristallographiques des composés obtenus montre que:

-tous les composés ont une structure de type $CaCu_5$ comme les composés parents RCo_5.

- une réduction importante du paramètre *c* avec l'augmentation du taux de substitution est observée dans tous les composés stœchiométriques; la dépendance *c*(x) est linéaire. La cause de la diminution est probablement la petite taille du silicium dans ces composés et sa localisation exclusive en 3g. Le paramètre *a* ne dépend pas du taux de substitution, ce qui est cohérent avec la localisation particulière de Si.
- les atomes de Si sont localisés exclusivement sur le site 3g dans les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = Pr, Tb, Dy ou Ho et RCo_4Si R = Y ou Ho. La même préférence de Si pour le site 3g est supposée dans le cas des composés isotypes préparés.
- les paires de substitution Co-Co sont supposées dans les composés RCo_4Si, R= Ce, Sm et probablement Pr, qui ont un déficit de terre rare. La diffraction neutronique montre que ces paires de substitution n'existent pas dans les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = Pr, Tb, ou Ho et RCo_4Si R = Y, Tb,Ho ou Er.
- un abaissement de la symétrie est mis en évidence dans les composés $RCo_{5-x}Si_x$, R= Tb et Ho et x= 0,5 et 1. Ils sont mieux décrits, à basse température, par une symétrie Cmmm due au déplacement des atomes de Co situés dans les positions 2c vers les atomes R. Le déplacement est exclusivement dans la direction $[210]_{hexagonal}$ et il peut être accompagné, selon le composé, par une distorsion structurale par rapport à la structure $CaCu_5$ hexagonale. La modification de la symétrie a lieu à la température de réorientation de spin.
- il est possible que la petite taille du silicium soit responsable de la réduction du domaine de solubilité de Si dans RCo_5 par rapport au celle des autres éléments p (Ga, Al).

En ce qui concerne la classification des composés :

- les composés $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1, sont des composés de substitution : ils ont la même structure que les composés RCo_5 d'origine, structure dans laquelle une certaine quantité de cobalt est remplacée par Si. De ce point de vue, les composés $RCo_{5-x}Si_x$, x = 0,5 et 1, peuvent être classés comme pseudo-binaires.

Bibliographie

[AND85] A.V. Andreev, A.V. Deryagin, S.M. Zaovorkin and G.M. Kvashnin, *Sov. Phys. Solid State* **27** (1985) 1905

[AND95] A.V. Andreev, Chapter 2 in K.H.J Buschow., *Handbook of magnetic materials* ***8*** (1995) 86

[BAN65] Z. Ban, M. Sikirika, *Acta Cryst.*, **18** (1965) 597

[BIN96] «*Binary Alloy Phase Diagrams* », second edition (1996), CD version 1.0, ASM International

[BOE88] F.R.Boer, R. Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedema, A.K. Niessen , Cohesion in metals- transition metal alloy, Noth –Holland, (1988) 508

[BUS77] H. K. J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, **40** (1977/6) 1179

[BUS80] K.H.G. Buschow, *« Ferromagnetic materials »*, vol. **1**, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, (1980), 303

[BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr *« Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tehnology »* New series, Group III, Vol. 19, subvolume d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, (1990)

[COR07-1] N. Coroian, V. Klosek, O . Isnard, *J. Alloys Compounds* , **427** (2007) 5

[COR07-2] N. Coroian, O . Isnard, V. Pop, *J. Opto. and Adv. Mat.*, accepté

[DUB05] M. Dubman, E. Caspi, H. Ettedgui, L. Keller, M. Melamud, H. Shaked, *Phys.Rev B*, **72** (2005) 024446

[HAH92] T. Hahn, « *International Tables for Crystallography* », volume **A,** Kluwer Academic Publishers, (1992), 594, 304

[JIN99] L. Jingqsi, W. Xiangzhong, *J. Alloys Compounds*, **389** (1999) 178-180

[KLO03] V. Klosek, C. Zlotea, O. Isnard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** (2003) 8327

[LEM66] R. Lemaire, *Cobalt*, **32** (1966) 132

[MEY85] F. Meyer, *Thèse de doctorat*, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, (1985)

[MOZ95] O. Moze, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., **146**, 111 (1995)

[TEA68] E.T. Teatum, K.A. Gschneider, Jr., J.T.Waber « *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behaviour of elements in Binary Alloy Systems* », Los Alamos Report, La-4003, University of California, (1968) 58

[THA99] C.V.Thang. L. H. Nam, N. P. Duong, N. P. Thuy, E.Brück, *J. Magn. Magn. Mater*., **196-167** (1999) 765

[VLL91] P. Villars, L. D. Calvert, « Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases », American Society of Metals, Materials Park, OH, 44073, deuxième édition, (1991)

[ZLO02-1] C. Zlotea., *Thèse de doctorat*, Université J. Fourier- Université Babes Bolyai, (2002)

[ZLO02-2] C. Zlotea. and O. Isnard, *J. Alloys Compounds* **346** (2002) 29

[ZLO02-3] C. Zlotea. and O. Isnard, *J. Magn. Magn. Mater*. **253** (2002) 118

Chapitre 4

Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$

4.1 Equations et relations utilisées……... 82

4.2 Caractérisation magnétique du composé intermétallique YCo_4Si……. 87
4.2.1 Température d'ordre magnétique du composé YCo_4Si…… 87
4.2.2 Mesures d'aimantation du composé YCo_4Si…… 89
4.2.3 Anisotropie magnétocristalline du composé YCo_4Si…… 92
4.2.4 Effets magnétostrictifs induits dans le composé YCo_4Si…….. 94
4.2.5 Comportement paramagnétique du composé YCo_4Si……... 96
4.2.6 Etude par diffraction neutronique du composé YCo_4Si…… 97

4.3 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $PrCo_{5-x}Si_x$……. 100
4.3.1 Température d'ordre magnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$……. 100
4.3.2 Mesures d'aimantation des composés $PrCo_{5-x}Si_x$……. 102
4.3.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $PrCo_{5-x}Si_x$…… 104
4.3.4 Comportement paramagnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$ …… 108
4.3.5 Etude par diffraction neutronique du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$……. 110

4.4 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $NdCo_{5-x}Si_x$……... 115
4.4.1 Température d'ordre magnétique des composés $NdCo_{5-x}Si_x$…… 115
4.4.2 Mesures d'aimantation du composé $NdCo_4Si$……..... 117
4.4.3 Anisotropie magnétocristalline du composé $NdCo_{5-x}Si_x$…….. 119
4.4.4 Comportement paramagnétique du composé $NdCo_4Si$……..……..... 121

4.5 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $SmCo_{5-x}Si_x$……... 122
4.5.1 Température d'ordre magnétique des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…… 122
4.5.2 Mesures d'aimantation des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…….…... 123
4.5.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $SmCo_{5-x}Si_x$…….…….. 126
4.5.4 Coercitivité dans les composés $SmCo_{5-x}Si_x$……..... 127

4.6 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $GdCo_{5-x}Si_x$……... 129
4.6.1 Température d'ordre magnétique des composés $GdCo_{5-x}Si_x$…… 129
4.6.2 Mesures d'aimantation des composés $GdCo_{5-x}Si_x$…….……... 131
4.6.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $GdCo_{5-x}Si_x$……... 135

4.7 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $TbCo_{5-x}Si_x$…… 136
4.7.1 Température d'ordre magnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 136
4.7.2 Mesures d'aimantation des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 137
4.7.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $TbCo_{5-x}Si_x$……... 140
4.7.4 Comportement paramagnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…….. 141
4.7.5 Etude par diffraction neutronique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$…… 143

4.8 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $DyCo_{5-x}Si_x$……... 150
4.8.1 Température d'ordre magnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…… 150
4.8.2 Mesures d'aimantation des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…… 151
4.8.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…….. 154
4.8.4 Comportement paramagnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$…….. 155

4.9 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $HoCo_{5-x}Si_x$……... 156
4.9.1 Température d'ordre magnétique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$ …….. 156
4.9.2 Mesures d'aimantation des composés $HoCo_{5-x}Si_x$…… 157
4.9.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $HoCo_{5-x}Si_x$…….. 161
4.9.4 Comportement paramagnétique des composés $HoCo_5Si_x$…… 164
4.9.5 Etude par diffraction neutronique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$……... 165

4.10 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $ErCo_{5-x}Si_x$…….. 172
4.10.1 Température d'ordre magnétique des composés $ErCo_{5-x}Si_x$ ……. 172
4.10.2 Mesures d'aimantation des composés $ErCo_{5-x}Si_x$……... 173
4.10.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $ErCo_{5-x}Si_x$…….. 179
4.10.4 Comportement paramagnétique du composés $ErCo_4Si$…….. 180
4.10.5 Etude par diffraction neutronique du composé $ErCo_4Si$……. 181

4.11 Analyse globale et discussions sur le comportement magnétique des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$……... 183

4.12 Conclusions…….. 194

Bibliographie…… 195

Conclusion Générale…….. 199

Ce chapitre contient les résultats que nous avons obtenus dans l'étude des propriétés magnétiques des composés intermétalliques de substitution $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, (R = une terre rare). Pour caractériser l'effet du silicium sur les propriétés intrinsèques du sous réseau de cobalt, une étude des propriétés magnétiques de $YCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 a également été réalisée. L'étude magnétique a été faite en combinant la diffraction neutronique et des mesures magnétiques diverses.

Avant la description des résultats, une revue succincte des équations et relations utilisées est présentée.

4.1 Equations et relations utilisées

Aimantation spontanée

L'évaluation de l'aimantation spontanée, M_s, est faite en utilisant *la loi d'approche à saturation* pour ajuster les courbes d'aimantation [NEE4, POP01] :

$$M = M_s\left(1-\frac{w}{H}\right)+\chi_0 H \tag{4.1}$$

où : w est le paramètre de dureté magnétique et χ_0 est la susceptibilité magnétique indépendante du champ. Si, dans les courbes d'aimantation on arrive dans le domaine de saturation (donc $a\rightarrow 0$), l'aimantation spontanée est déterminée en faisant une extrapolation linaire de la partie saturée de la courbe $M(H)$ vers $\mu_0 H \rightarrow 0$ T [POP01]. La portée de l'interaction d'échange dans un composé ferromagnétique peut être évaluée en ajustant la courbe $M_s/M_0(T/T_c)$ en utilisant [KUZ06]:

$$\frac{M_s}{M_0}=\left[1-s\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}-(1-s)\left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2}\right]^{\beta} \tag{4. 2}$$

où : M_s est l'aimantation spontanée à la température T, M_0 est l'aimantation spontanée à 0 K, s est le paramètre de forme, T_c est la température de Curie et β est l'exposant critique (β= 0,37 dans le modèle de Heisenberg 3D). La valeur de s est indicative sur la portée de l'interaction d'échange [KUZ06].

Aimantation des sous réseaux de R et Co

Une évaluation du moment magnétique atomique de Co (μ_{Co}) a été faite à 4 K à partir de la valeur de l'aimantation spontanée (M_s). Elle est faite dans l'hypothèse que la valeur du moment magnétique de l'atome de terre rare (μ_R) à basse température est celle de l'ion libre R^{3+}, donc connue. Dans le cas des composés RCo_5, il a été montré que l'influence de R sur le moment magnétique de Co est plus marquée que celle de Co sur le moment magnétique de R

et que $\mu_R \approx \mu_{R^{3+}}$ (à l'exception des composées avec Pr et Nd). Donc l'hypothèse faite est raisonnable pour déterminer μ_{Co}, au moins dans une première approximation. A partir des données de diffraction de neutrons, des valeurs plus précises des moments magnétiques atomiques seront déterminées. Le calcul du moment magnétique de l'ion R^{3+} est fait en utilisant la relation :

$$\mu_{R^{3+}} = g_J J \mu_B \tag{4.3}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$J = L - S$ pour R légères
$J = L + S$ pour R lourdes

où : g_J est le facteur de Landé, J – le nombre quantique cinétique total, L le nombre quantique orbital et S le nombre quantique de spin de l'ion R^{3+}. A partir de ces paramètres le facteur de Gennes de l'ion R^{3+} (G_J) et le moment effectif de l'ion R^{3+} ($\mu_{eff\ R^{3+}}$) peuvent aussi être déterminés :

$$G_J = (g_J - 1)^2 J(J+1) \tag{4.3'}$$

$$\mu_{eff\ R^{3+}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \tag{4.3''}$$

Tenant compte du fait que les spins des terres rares et ceux des métaux 3d sont couplés antiparallèlement il résulte que l'aimantation de Co est couplée parallèlement avec celle des terres rares légères et respectivement anntiparallèlement avec celle des terres rares lourdes[36]. Si M_{Co} et M_R représentent respectivement l'aimantation du sous réseau de cobalt et de terre rare, ce couplage donne une aimantation spontanée M_s :

$$M_s = M_R + M_{Co} \tag{4.4}$$

pour les composés avec un élément de terre rare léger, qui présentent un comportement ferromagnétique, et

$$M_s = |M_R - M_{Co}| \tag{4.5}$$

pour les composés avec un élément de terre rare lourd, qui présentent un comportement ferrimagnétique. Ainsi dans les composés $RCo_{5-x}Si_x$: $M_R = 1\mu_R$ et $M_{Co} = (5-x)\mu_{Co}$, x=0,5 ou 1.

Température d'ordre

Pour déterminer la température de Curie, T_c, nous avons utilisé la représentation d'Arrott, $M^2(H/M)$, et la dépendance thermique de l'aimantation $M^2(T)$ [ARR57, BUR81, POP01].

[36] Voir chapitre 1

Dans l'approximation du champ moléculaire, il résulte que dans la région proche de T_c la dépendance de l'aimantation spontanée (M_s) en fonction de la température (T) est [HER68, LAC99, POP01]:

$$\left(\frac{M_s}{M_0}\right)^2 = \frac{10}{3}\frac{(J+1)^2}{J+(J+1)^2}\left(1-\frac{T}{T_c}\right) \tag{4.6}$$

où nous avons noté : J -le nombre quantique cinétique total, M_s - l'aimantation spontanée à la température T et M_0- l'aimantation spontanée à 0 K. L'équation (4.6) montre une dépendance linéaire entre M_s^2 et T. Le point d'intersection entre la droite décrite et l'axe des températures donne la température de Curie. En pratique, presque toutes les techniques utilisées pour déterminer les propriétés magnétiques supposent l'application d'un champ magnétique externe, donc l'aimantation mesurée (M) n'est pas tout à fait l'aimantation spontanée. Si la valeur du champ magnétique appliqué est suffisamment petite ($\mu_0 \cdot m_J \cdot H_{ext} << k_B \cdot T_c$), T_c peut être bien déterminé à partir de $M^2(T)$.

Susceptibilité paramagnétique et constante de Curie

Dans la région paramagnétique, $T>T_c$, la susceptibilité magnétique du composé, χ, a été déterminée en accord avec la relation dite de Honda-Owen [HON10] :

$$\frac{M}{H} = \chi + \frac{c \cdot M_s^{\,i}}{H} \tag{4.7}$$

où $\chi_{ech} = M/H$ est la susceptibilité mesurée de l'échantillon, M l'aimantation de l'échantillon dans le champ magnétique H, $M_s^{\,i}$ et c représentent respectivement l'aimantation spontanée et la concentration de l'impureté magnétique ordonnée ayant une température d'ordre supérieure à la phase principale.

La constante de Curie, C, a été déterminée à partir de la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composée en accord avec les équations [HER68, LAC99, POP01]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T-\theta}{C} \tag{4.8}$$

pour les composés ferromagnétiques et

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0^{\,*}} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{T-\theta'} \tag{4.9}$$

pour les composés ferrimagnétiques, où: θ est la température de Curie paramagnétique, $\chi_0^{\,*}$, θ' et σ sont des paramètres dépendant des coefficients du champ moléculaire [HER68, LAC99]. A haute température, l'équation (4.9) peut être approximée par [POP01]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0^*} + \frac{T}{C} \tag{4.10}$$

Dans la série de composés étudiée, $RCo_{5-x}Si_x$, la valeur de C déterminée en accord avec les équations (4.8), (4.9) où (4.10) représente la contribution additive des deux sous réseaux magnétiques, celle des terre rares (C_R) et celle du cobalt (C_{Co}) :

$$C = C_R + (5 - \mathrm{x}) \cdot C_{Co} \text{ , x = 0,5 ou 1} \tag{4.11}$$

Moments effectifs

A partir des valeurs des constantes de Curie de R ou de Co, $C_{R/Co}$, déterminées à partir des dépendances $1/\chi(T)$, les moments effectifs du cobalt et de la terre rare, $\mu_{eff/Co}$ et $\mu_{eff/R}$ ont été évalués en accord avec la relation [HER68, LAC99]:

$$\mu_{eff\ R/Co} = \sqrt{\frac{3k_B}{N \cdot \mu_0} C_{R/Co}} \tag{4.12}$$

où: N est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume, k_B est la constante de Boltzmann et μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. Si $C_{R/Co}$ est exprimé en K·uem/mole, la relation (4.12) devient :

$$\mu_{eff\ R/Co} = \sqrt{8 \cdot C_{R/Co}} \tag{4.13}$$

si $C_{R/Co}$ est exprimé en K·μ_B/T·f.u., la relation (4.12) devient :

$$\mu_{effR/Co} = \sqrt{4{,}366 \cdot C_{R/Co}} \tag{4.13'}$$

Le moment effectif du cobalt a été calculé avec la relation (4.13'), en supposant que le moment effectif de l'élément de terre rare est celui de l'ion libre R^{3+}, moment donné par la relation (4.3"). Dans cette approximation, en accord avec la relation (4.11), la constante de Curie du cobalt est:

$$C_{Co} = \frac{C - C_{R^{3+}}}{5 - \mathrm{x}} \text{ , x = 0,5 ou 1} \tag{4.14}$$

L'évaluation du spin de cobalt est faite dans l'hypothèse d'un moment magnétique 3d local avec une composante orbitale nulle. Dans l'état ordonné, à basse température, la relation suivante a été utilisée [BUS03] :

$$\langle \mu_{Co} \rangle = 2S_0 \mu_B \tag{4.15}$$

où : $\langle \mu_{Co} \rangle$ est le moment magnétique moyen de Co et S_0 est le spin de cobalt dans l'état ordonné et μ_B est le magnéton de Bohr.

Le nombre des porteurs magnétiques par atome de Co, dans l'état ordonné, (q_0), est calculé selon [RHO63]:

$$q_0 = \langle \mu_{Co} \rangle / \mu_B \tag{4.16}$$

pendant que la même quantité dans l'état paramagnétique, (q_p), est évaluée à partir du moment effectif de Co [RHO63]:

$$\mu_{eff\ Co} = \sqrt{q_p (q_p + 2)}\mu_B \tag{4.17}$$

Note :

Rappelons que l'évaluation de l'angle d'inclinaison de la direction de facile aimantation (DFA), θ_{DFA}, a été faite conformément à l'équation (2.14), donnée au chapitre 2.

4.2 Caractérisation magnétique du composé intermétallique YCo_4Si

L'yttrium est le 39ème élément chimique et il n'est pas inclus dans la catégorie des éléments de terre rare, cependant il a un comportement similaire à celles ci. En combinaison avec Co, il donne naissance à des composés intermétalliques parmi lesquels YCo_5, qui a une structure et un comportement magnétique similaires aux composés RCo_5 [BUR99]. Comme l'yttrium n'a pas une aimantation intrinsèque, les propriétés magnétiques du composé YCo_5 sont liées à la contribution magnétique de Co. Ainsi le composé peut servir de témoin pour l'étude des propriétés magnétiques du sous réseau de Co pour la série RCo_5. Dans cet esprit, le composé YCo_4Si a été étudié et il va servir comme référence pour connaître le sous réseau de Co dans la série RCo_4Si. Signalons que les données sur le composé $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ sont issues d'une étude faite précédemment au laboratoire [ZLO02-1].

4.2.1 Température d'ordre magnétique du composé YCo_4Si

La température de Curie du composé YCo_4Si a été trouvée à 320(5) K, figure 4.1a. Thang et al. ont rapporté une valeur de 350 K [THA99]. La différence de 30 K constatée peut être causée par une faible différence de concentration en Si ou par l'approximation utilisée pour déterminer T_c. La faible valeur de cette température de Curie par rapport à celle de YCo_5 (tableau 4.1) atteste d'une forte réduction des interactions d'échange Co-Co. Cette réduction est proportionnelle au taux de substitution (figure 4.1b). L'interaction d'échange, et en conséquence T_c, dépend des spins des atomes magnétiques (S), du nombre d'atomes magnétiques situés dans le premier voisinage (Z) et de l'intégrale d'échange[37], J_n. J_n est dépendant, entre autres, de la distance entre les spins. Pour YCo_4Si, par rapport à YCo_5, Z diminue à cause du remplacement d'un atome de Co par un atome de Si. La distance entre les atomes magnétiques premiers voisins diminue avec la substitution (figure 4.2). En plus le spin de Co diminue à cause de l'introduction de Si (voir sous chapitre 4.2.2). Il est donc évident que la diminution de l'interaction d'échange dans YCo_4Si est générée par plusieurs facteurs.

Par rapport aux T_c des composés homologues YCo_4M, M= Ga et Al, YCo_4Si a une température d'ordre nettement plus basse (tableau 4.1). Du point de vue du nombre des voisins magnétiques, la situation de YCo_4Al est similaire à celle rencontrée pour YCo_4Si : les atomes Al sont localisés exclusivement sur le site 3g. Par contre du point de vue des distances inter sites, la situation n'est pas identique (figure 4.2). Donc il est possible que l'intégrale d'échange ne soit pas la même dans les deux composés. De plus, les deux substituants (Si et Al) ne sont pas isoélectroniques, Si apporte un électron supplémentaire. Une certaine différence entre le moment magnétique de Co dans ces deux composés est suspectée, ce qui

---

[37] $\mathcal{H}_{ech} = -2ZJ_n \vec{S}\langle\vec{S}\rangle$, $T_c = \frac{[2ZJ_nS(S+1)]}{3k_B}$, $\mathcal{H}_{ech}$ -le hamiltonien d'échange, Z – le nombre d'atomes de Co premiers voisins, J_n -l'intégrale d'échange entre les spins de Co, $\vec{S}$ -le moment de spin d'un atome de cobalt, S - le spin d'un atome de Co, et k_B - la constante de Boltzmann. L'intégrale d'échange dépend de la distance entre les spins [BUS03]. Il faut préciser que, à cause du caractère délocalisé des électrons 3d de Co, le réseau de Co dans les composés Y-Co est traité dans le modèle des bandes. Dans ce modèle, S est dépendant du splitting des bandes up et down, donc S , à son tour, est dépendante de l'énergie d'échange.

peut aussi contribuer à expliquer la différence de température de Curie entre les composés homologues YCo_4Al et YCo_4Si.

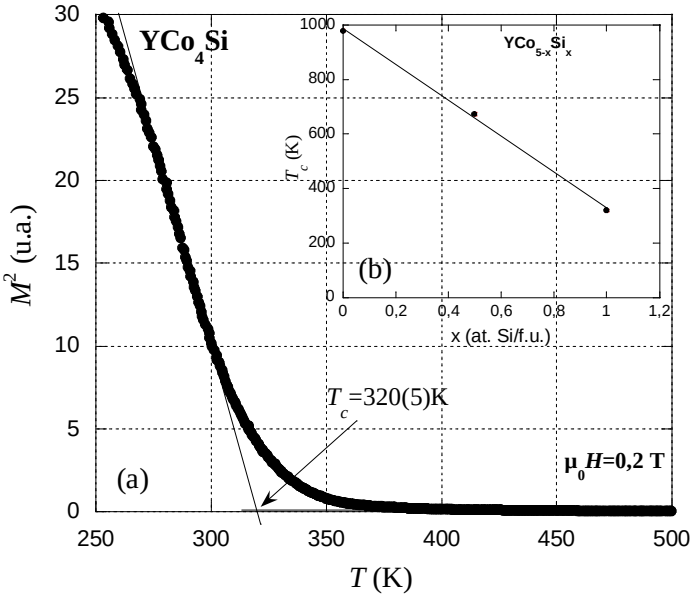


Figure 4.1 a) Evolution thermique du carré de l'aimantation du composé YCo_4Si; **b)** Evolution de la température de Curie dans la série $YCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1. La dépendance $T_c(x)$ peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

Composé	YCo_4Si	$YCo_{4,22}Si_{0,78}$	$YCo_{4,5}Si_{0,5}$*	YCo_5**	YCo_4Ga***	YCo_4Al*
T_c (K)	320(5)	470(5)	673	977	443(5)	473(5)
ΔT_c (K)	657	507	304	-	534	504
$\Delta T_c/T_c$ (%)	67,2	51,9	31	-	54,7	51,6

Tableau 4.1 Températures de Curie des composés $YCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga.
$\Delta Tc = \left(T_c^{YCo_5} - T_c^{\text{composé}}\right),\ \Delta Tc/Tc = \left(T_c^{YCo_5} - T_c^{\text{composé}}\right)/T_c^{YCo_5}$
* [ZLO02-3], **[LEM66], ***[ZLO02-1].

La mesure thermomagnétique $M(T)$ effectuée sur le composé YCo_4Si brut montre que la dépendance $M(T)$ enregistrée en montant la température est différente de celle obtenue à la descente (figure 3.8). Comme a été déjà discuté dans le chapitre 3.2, la courbe en descente caractérise le composé $YCo_{4,22}Si_{0,78}$. La température de Curie determinée pour ce composé est marquée dans le tableau 4.1.

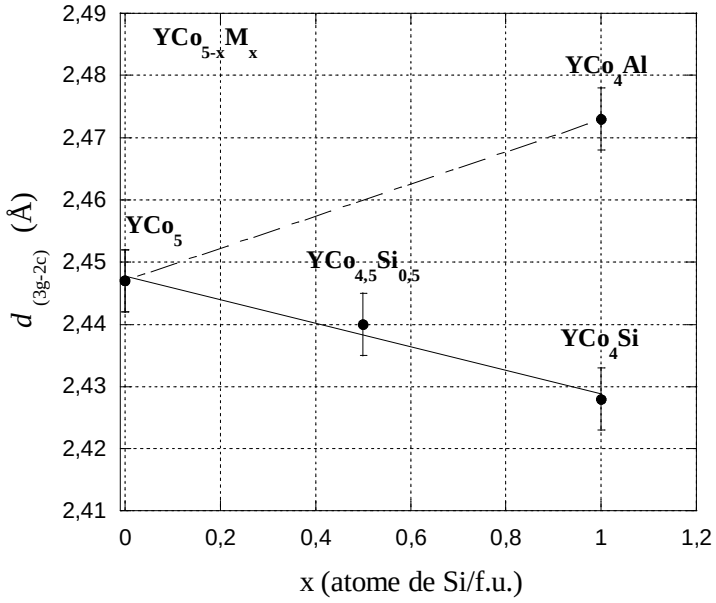


Figure 4.2 Distances entre les atomes de Co magnétiques premiers voisins 3g-2c dans $YCo_{5-x}M_x$, M= Si et Al à 300 K (Les distances inter sites sont calculées en utilisant les données du tableau 3.5 et les formules présentées dans le tableau 1.1).

4.2.2 Mesures d'aimantation du composé YCo_4Si

Le composé YCo_4Si présente un comportement ferromagnétique. Les mesures d'aimantation faites jusqu'à 10 T, montrent que le processus de saturation est difficile à 4 K mais il devient moins difficile à mesure que la température augmente (figure 4.3a). Ce comportement est lié à la présence d'une anisotropie magnéto-cristalline importante à 4 K, anisotropie qui diminue considérablement avec la température (voir le sous chapitre 4.2.3).

Les valeurs de M_s déterminées à l'aide de l'équation (4.1) sont présentées dans le tableau 4.2. La valeur de M_s du composé YCo_4Si diminue de 50% entre 4 et 300 K, pendant que pour $YCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5, cette diminution est seulement de 10-12%. Cette forte diminution de l'aimantation à la température ambiante pour le composé YCo_4Si reflète la proximité de la température de Curie qui est 320 K. L'aimantation spontanée M_s diminue considérablement avec l'augmentation du taux de substitution, x. La dépendance $M_s(x)$ dans $YCo_{5-x}Si_x$ est linéaire à 4 K, figure 4.4. Le calcul du moment magnétique moyen du cobalt[38], $<\mu_{Co}>$, montre que $<\mu_{Co}>$ diminue aussi avec la substitution : 1,66 μ_B pour YCo_5, 1,28 μ_B pour $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ et 0,75 μ_B dans YCo_4Si. La dépendance $<\mu_{Co}>(x)$ est aussi linéaire, figure 4.4. Donc la diminution de M_s dans $YCo_{5-x}Si_x$ n'est pas due seulement à la réduction du nombre d'atomes magnétiques, mais aussi à la diminution du spin du Co[39]. Cette diminution du spin peut avoir plusieurs causes. La diminution de la distance Co-Co (figure 4.2), due à la réduction de la taille du Si, peut conduire à l'élargissement de la bande 3d (W)[40]. Par conséquent la densité

[38] $<\mu_{Co}>=M_s/(5-x)$, x= nombre des atomes de Si/formule unité, le moment magnétique de Y est considéré nul, on ignore ici le faible moment magnétique induit sur Y par l'aimantation du sous réseau de Co [KRE69].
[39] $<\mu_{Co}>=gS_0\mu_B$, modèle local pour les électrons 3d , g=2, S_0= spin de Co dans l'état d'ordre.
[40] $W \propto d^{-5}$, W est la largeur de la bande 3d et d est la distance inter atomique [BUS03].

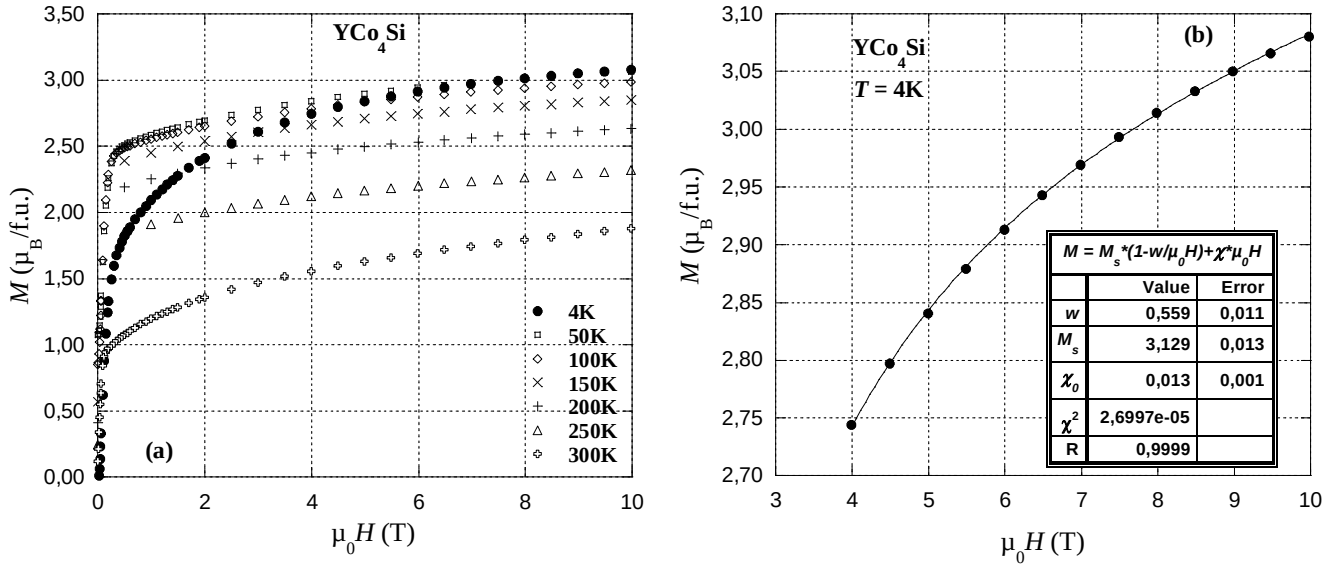


Figure 4.3 a) Courbes d'aimantation de YCo_4Si aux températures indiquées (échantillon en poudre) et **b)** ajustement de la courbe $M(\mu_0 H)$ à 4 K avec l'équation (4.2).

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) YCo_4Si	M_s (μ_B/f.u.) $YCo_{4,5}Si_{0,5}$*	M_s (μ_B/f.u.) YCo_5**
4	3,01	5,8	8,3
50	2,84	-	-
100	2,79	-	-
150	2,67	-	-
200	2,48	-	-
250	2,12	-	-
300	1,55	5,2	7,5

Tableau 4.2 Aimantation spontanée de $YCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 aux températures indiquées, * [ZLO02-3] **[OKA73, BUS69].

des états au niveau de Fermi diminue, ce qui entraîne la réduction du moment magnétique de Co. Une autre cause est un certain degré d'hybridation 3d(Co)-3p(Si). La taille du Si dans $YCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 est réduite[41] et cette réduction indique qu'il « perd » des électrons dans la liaison chimique. Comme le Co a une structure ($4s^2\,3d^7$), la réduction du spin du Co peut venir aussi du remplissage progressif de la bande 3d par les électrons $3p^2$ du Si. L'hybridation de la bande 3d induit son élargissement, élargissement qui, comme vu avant, induit une réduction de spin de Co. Des calculs de bande récents [BEN08] faits sur $HoCo_{5-x}Si_x$ confirment l'existence d'une hybridation 3d-3p et les conséquences de ce phénomène sur le spin de Co. Enfin il faut rappeler que le moment magnétique de Co est sensible à son environnement magnétique [BUR74], donc la réduction du nombre des voisins magnétiques due à la substitution Si/Co peut avoir aussi une contribution à la diminution $<\mu_{Co}>(x)$.

[41] Voir le chapitre 3, sous chapitre 3.3.

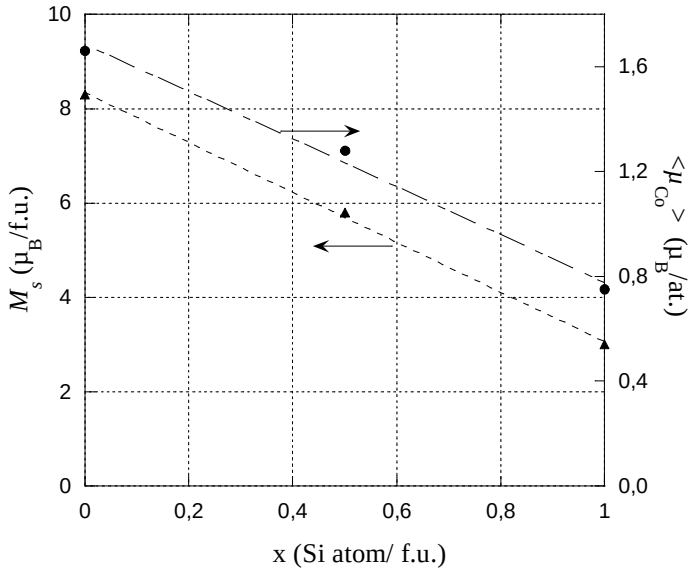


Figure 4.4 Variation de M_s et de $<\mu_{Co}>$ à 4 K dans $YCo_{5-x}Si_x$ en fonction de la teneur en silicium.

La variabilité du spin de Co est une caractéristique de la série binaire Y-Co (figure 1.3). Les composés de la série Y-Co cristallisent dans des structures cristallographiques diverses. La réduction des propriétés magnétiques est causée par la réduction de la quantité des atomes de Co, mais aussi par la modification de la symétrie locale autour de ces atomes [TAS75]. Pour YCo_2 le mélange des niveaux de valence de Y avec les niveaux de la bande 3d cause un élargissement de cette dernière à tel point que le critère de Stoner n'est pas réalisé. Donc le splitting de la bande 3d ne se réalise pas et le composé est paramagnétique [BUR92, BUR93, BUS03].

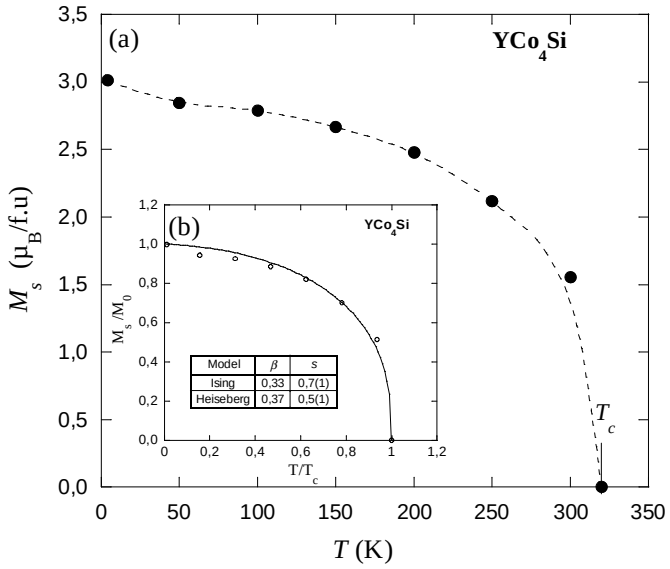


Figure 4.5 a) Evolution thermique de l'aimantation spontanée du composé YCo_4Si; **b)** Analyse de l'évolution thermique de l'aimantation spontanée réduite en utilisant l'équation (4.3).

L'évolution de M_s avec la température est cohérente avec le caractère ferromagnétique du composé YCo_4Si (figure 4.5a). Une analyse de la forme de cette courbe a été faite en utilisant l'équation (4.2) pour ajuster la courbe $M_s/M_0(T/T_c)$. Les résultas sont montrés dans la figure 4.5b. Le paramètre de forme s déterminé est situé entre 0,4 et 0,8, quelque soit le modèle choisi, ce qui, conformément à [KUZ06], indique que l'interaction d'échange avec les deuxièmes voisins est faible (voire négligeable). Dans les matériaux ferromagnétiques dans lesquels les interactions d'échange sont à longue distance, comme dans Co pur par exemple, s est plus petit que 0,4 ($s \leq 0{,}4$) [KUZ06]. Donc les valeurs s obtenues indiquent une réduction de la « distance » typique de l'interaction d'échange Co-Co dans YCo_4Si par rapport au Co pur. Ce fait est cohérent avec la diminution de la température de Curie de 1400 K pour Co à 320 K dans YCo_4Si.

La susceptibilité, ($\Delta M/\Delta H$), calculée à haut champ dans la région de saturation de $M(H)_{H||c}$ (figure 4.6) est marquée dans le tableau 4.3. Dans un système avec un magnétisme itinérant, comme celui de Co, des valeurs ($\Delta M/\Delta H$)≠0 sont possibles en très haut champ [BUS03]. Le champ magnétique externe stabilise l'état de spins majoritaires par rapport aux états de spins minoritaires. Donc un petit transfert des électrons de la bande des spins minoritaires vers celle avec des spins majoritaires est possible si le champ externe est suffisamment haut. Si la bande des spins majoritaires est pleine, $\Delta M/\Delta H$=0. Dans le cas de YCo_4Si, à 4,2 K, $\Delta M/\Delta H$ est très petite indiquant que le moment de Co est assez stable avec le champ, donc il est très probable que la bande 3d des spins majoritaires est pleine (donc en dessous du niveau de Fermi), comme dans le Co pur. Nous avons probablement à faire à un ferromagnétisme fort.

4.2.3 Anisotropie magnétocristalline du composé YCo_4Si

Le composé YCo_5 a une anisotropie magnétocristalline uni axiale[42] dans tout l'intervalle d'ordre magnétique [ALA81, TIE93]. La diffraction neutronique faite sur YCo_4Si montre que, entre 4 K et 300 K, ce composé a aussi une anisotropie axiale selon l'axe **c** (sous chapitre 4.2.5).

Les mesures d'aimantation faites en champ magnétique intense, sur un échantillon orienté[43], montrent que l'anisotropie magnétocristalline est très importante à 4 K (figure 4.6a). L'échantillon se sature vite lorsque le champ magnétique de mesure est appliqué selon l'axe de facile aimantation (l'axe **c**), pendant que dans l'orientation perpendiculaire à cet axe il faut un champ magnétique $\mu_0 H_a$ de ~10 T pour saturer l'échantillon. Cette valeur représente ~50% de celle trouvée dans YCo_5 [ALA81]. On remarque que la valeur de l'aimantation à $\mu_0 H_a$>10T dans les mesures parallèles et perpendiculaires au champ n'est pas la même. Ce comportement montre l'existence d'une forte anisotropie de l'aimantation. L'amplitude de ce phénomène est de 5% de l'aimantation comme dans YCo_5 [ALA81].

La très forte anisotropie magnétocristalline du composé YCo_5 est donnée par les atomes de Co, car l'yttrium est un élément non magnétique. Il est généralement considéré que le moment orbital de Co est « gelé » (présente une extinction) par les effets de champ cristallin. Mais, en réalité, il existe un moment cinétique orbital résiduel mis en évidence expérimentalement par diffraction des neutrons polarisés [SCH80, GIV83] et théoriquement par calcul de bande [DAA91, NOR92]. La très forte anisotropie magnétocristalline est

[42] La direction de facile aimantation (DFA) est parallèle à l'axe **c**.
[43] Pour la technique expérimentale voir chapitre 2.

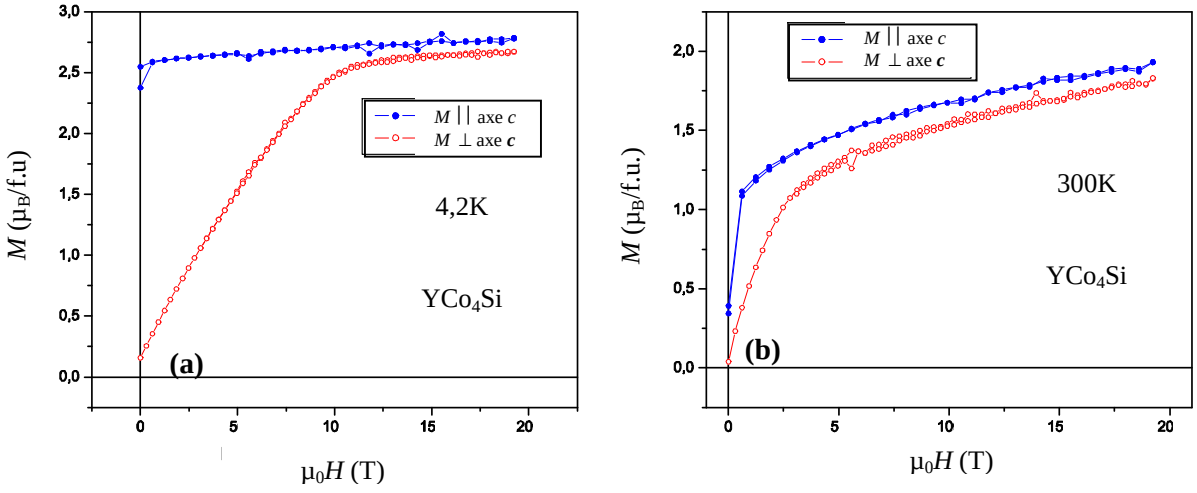


Figure 4.6 Courbes d'aimantation du composé YCo_4Si à 4,2 K **(a)** et 300 K **(b).**

Composé	$\mu_0 H_a$ (*T*) à 4K	$\mu_0 H_a$ (*T*) à 300K	$\Delta M/\Delta\mu_0 H$ (μ_B/f.u.T) à 4K	$\Delta M/\Delta\mu_0 H$ (μ_B/f.u.T) à 300K
YCo_5*	18-20	~13,7	$27*10^{-4}$	-
YCo_4Si	~10	~3,5	$69*10^{-4}$	$259*10^{-4}$
YCo_4Ga**	~10	~5,5	-	
YCo_4Al**	~10	~5,5	-	-

Tableau 4.3 Champ d'anisotropie et susceptibilité différentielle dans les composés YCo_5 et YCo_4M (M=Si, Ga ou Al), * [ALA81, DEP76, PAR88, FRA93] **[ZLO02-1, ZLO02-2], $\Delta M/\Delta H$ est calculé dans le régime de saturation de la courbe $M(H)_{H||c}$.

expliquée par l'existence d'un couplage spin-orbite entre le moment de spin et le moment orbital résiduel accompagné par une importante influence du champ cristallin sur le moment cinétique orbital. La contribution orbitale varie en fonction de l'orientation du moment magnétique de Co : elle diminue si le moment n'est pas orienté selon **c**. Cette dépendance est à l'origine de la forte anisotropie de l'aimantation observée dans YCo_5 [ALA81].

En ce qui concerne la contribution des deux sites cristallographiques de cobalt à l'anisotropie, il a été montré que les atomes de Co ont une contribution différente, selon le site occupé [STR79]. Pendant que les atomes Co situés dans les sites 2c ont une anisotropie axiale, les atomes Co situés dans les sites 3g ont une anisotropie planaire. La contribution des atomes Co 3g à l'anisotropie est plus petite que celle des atomes situés dans les sites 2c, ce qui fait que la direction de facile aimantation est parallèle à l'axe **c** [DEP76, STR79, SCH80, ALA81]. Donc le remplacement d'une partie des atomes de Co_{3g} par des atomes non magnétiques (Si) ne devrait pas avoir une influence importante sur l'anisotropie magnétocristalline. Cependant nos résultats expérimentaux démontrent que la présence de Si provoque une diminution de l'anisotropie magnétocristalline dans YCo_4Si. Cela résulte probablement d'une réduction du couplage spin orbite, du moment orbital et/ou la modification du champ cristallin au niveau

des atomes de Co (spécialement sur Co_{2c}[44]), à cause de la présence de Si. Signalons qu'un comportement similaire est rencontré dans les composés YCo_4Al et YCo_4Ga [ZLO02-1, ZLO02-2].

L'anisotropie diminue avec la température (figure 4.6 b et tableau 4.3). La présence de Si induit une plus grande réduction de l'anisotropie magnétocristalline avec la température que dans le cas de la substitution avec Al ou Ga (74% et 55% respectivement à 300 K). C'est probablement surtout lié à la faiblesse de la température de Curie puisque le champ d'anisotropie est sensiblement le même à basse température.

Les résultats présentés dans ce paragraphe montrent clairement que dans YCo_4Si le réseau de Co conserve une anisotropie forte ($\mu_0 H_a$=10 T à 4 K) malgré la présence de Si.

4.2.4 Effets magnétostrictifs induits dans le composé YCo_4Si

Des mesures $M(H)$ et $M(T)$ ont été faites sous pression (P=1bar, P= 4,5 kbar et $P = 9{,}8\,\text{kbar}$) sur des échantillons massifs[45].

Les températures d'ordre, déterminées à chaque pression, à partir de courbes $M(T)$ (figure 4.7), montrent que la température de Curie est sensible à la pression: $d\ln T_c / dP = (-1{,}3 \pm 0{,}5)10^{-3}\ \text{kbar}^{-1}$.

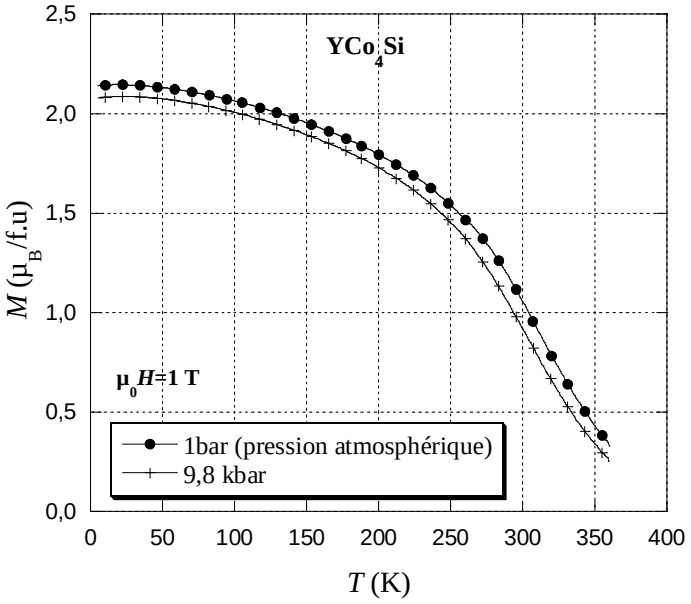


Figure 4.7 Courbes thermomagnétiques du composé YCo_4Si aux pressions indiquées.

Les courbes $M(H)$ enregistrées sous pression à 5, 120, 160 et 250 K montrent la réduction de l'aimantation avec l'augmentation de la pression (figure 4.8). L'existence d'une forte anisotropie magnétocristalline pour YCo_4Si (paragraphe 4.2.2) et le champ externe de seulement 5 T font que les courbes obtenues ne sont pas saturées. La forme des courbes d'aimantation n'est pas affectée par la pression (figure 4.8), donc $d\ln M_s/dP$ peut être estimée:

[44] Le site 2c est entouré par 6 sites 3g , pendant que le site 3g a seulement 4 voisins 3g.
[45] Pour plus de détails expérimentaux voir le chapitre 2.

$d\ln M_s/dP$ =(-3,0 ±0,5)·10^{-3} $kbar^{-1}$ à 5 K et l'on obtient $d\ln M_s/dP$=(-4,3 ±0,5)·10^{-3} $kbar^{-1}$ à 250 K [ISN07]. Les valeurs trouvées sont similaires à celles trouvées dans YCo_4B [ARN03, MAY06] et indiquent une influence du volume sur l'aimantation.

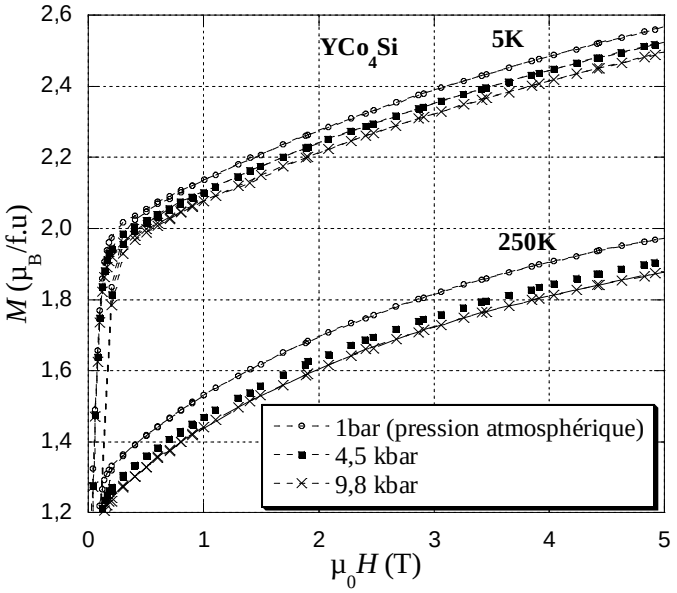


Figure 4.8 Courbes d'aimantation de YCo_4Si aux températures et pressions indiquées.

La dépendance en pression de T_c et de M_s atteste que le composé YCo_4Si présente un comportement ferromagnétique d'électron itinérant typique. Les valeurs des dérivées en pression sont en accord avec le modèle d'Inoue et Shimizu [INO82, SHI81] pour le ferromagnétisme d'électrons itinérants, modèle qui s'appuie sur la théorie de Moriya [MOR78, MOR79, MOR80, HAS82, MOR87] et les travaux de Wohlfarth [WOH 80, MOH87].

La substitution Al/Co et Si/Co dans le composé intermétallique YCo_5 conduit à une diminution de la température d'ordre (tableau 4.2) et de l'aimantation. L'effet de la substitution du cobalt par Si est plus grand que celui par Al ($\Delta M_s = M_s^{YCo_4Al} - M_s^{YCo_4Si} = 1{,}19\,\mu_B$/f.u.). D'autre part, le composé de substitution YCo_4Al a un volume plus grand que YCo_5 de 3% [ZLO02-1], alors que la substitution par Si provoque une réduction du volume de ~1% par rapport au composé YCo_5. Si on considère que YCo_4Si a une constante de compressibilité comparable aux autres phases de type RCo_4B ($k \sim 0{,}7\ Mbar^{-1}$) [ARN03] les 4% de différence entre les volumes des cellules élémentaires de YCo_4Si et celle de YCo_4Al peuvent expliquer 0,5 μ_B/f.u. de différence d'aimantation. Comme il est observé que ΔM_s=1,19 μ_B/f.u, la différence de volume ne peut expliquer que ≈50% de la différence d'aimantation. Il est alors probable que la réduction de 0,5 μ_B/f.u. supplémentaire soit causée par une hybridation électronique p(Si)-d(Co) favorisée. Rappelons d'autre part que le silicium apporte deux électrons p contre un pour l'aluminium ou le galium.

L'évaluation de l'extension de l'interaction d'échange a été réalisée par l'ajustement $M_s/M_0(T/T_c)$ avec l'équation (4.2), comme montré dans le sous chapitre 4.2.2. A une pression de 9,8 kbar, une augmentation de 40 % et 50% du paramètre de forme, *s*, a été trouvée pour les exposants critiques de β=0,33 et β=0,37 respectivement. Cette augmentation de *s* indique

que la portée de l'interaction d'échange diminue [KUZ06], avec l'augmentation de la pression.

Ces résultats montrent que l'aimantation est nettement sensible à la pression et qu'il existe un effet du volume sur l'aimantation et donc sur le spin. Il est possible que le comportement singulier du composé YCo_4Si soit lié au fait que la dimension de Si est plus petite que celle de Co, qu'il occupe un site avec un grand volume (site 3g)[46] et qu'il existe une hybridation significative p(Si)-d(Co).

4.2.5 Comportement paramagnétique du composé YCo_4Si

La dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité, $\chi^{-1}(T)$, du composé YCo_4Si est représentée dans la figure 4.9. La susceptibilité est déterminée à partir des mesures d'aimantation à $T>T_c$ en utilisant la dépendance donnée par l'équation (4.7). La dépendance $\chi^{-1}(T)$ est linéaire ce qui a permis de calculer la constante de Curie, C, en accord avec l'équation (4.8) (figure 4.9b).

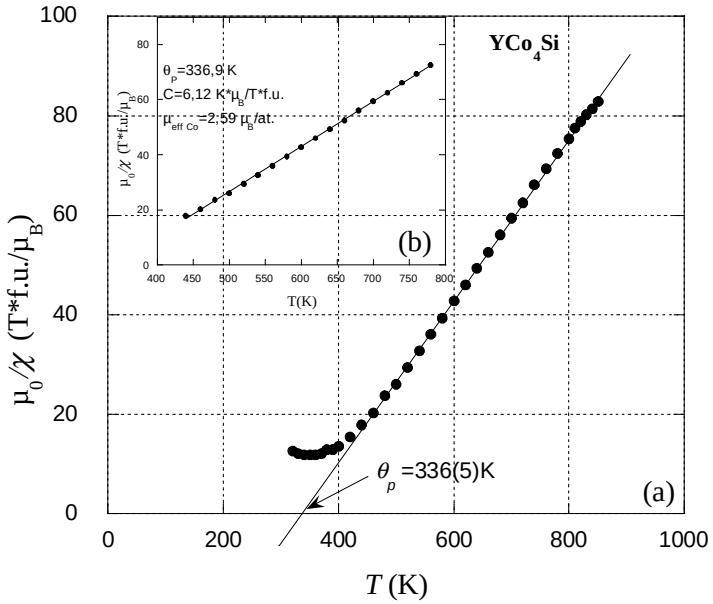


Figure 4.9 a) Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé YCo_4Si. **b)** Ajustement de la même courbe avec l'équation (4.8).

Comme l'yttrium n'est pas magnétique, la constante de Curie déterminée caractérise le réseau de Co, $C = C_{Co}$. A partir de la valeur de C_{Co} la valeur du moment magnétique effectif du cobalt ($\mu_{eff\ Co}$) a été évaluée à l'aide de l'équation (4.13'). La valeur trouvée est de 2,59(1) μ_B/atome de Co. Cette valeur est de 0,51 μ_B/atome plus petite que celle indiquée dans [BUR97] pour le même composé. Dans un système avec un magnétisme localisé, la valeur du moment magnétique ne varie pas beaucoup de part et d'autre de la température d'ordre (T_c). Donc le rapport $r = q_p/q_o=1$, ou q_p est le nombre des porteurs magnétiques dans

[46] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.3.

l'état paramagnétique et q_o est la même quantité dans l'état ordonné. Une valeur r plus grande que l'unité a été trouvée pour les systèmes magnétiques qui contiennent des moments magnétiques délocalisés [RHO63, KUB00]. Dans le cas de YCo_4Si, l'évaluation de q_p et q_o conformément aux équations (4.16) et (4.17), donne une valeur r = 2,34. Cette valeur montre un degré de délocalisation des électrons de Co plus important dans YCo_4Si que dans le cobalt métallique, pour lequel r = 1,32 [LAC99].
L'analyse des courbes d'aimantation obtenues dans l'état paramagnétique, en accord avec l'équation (4.7), nous montre l'absence d'impuretés magnétiques ordonnées à $T>T_c$. Ce qui est en bon accord avec la mesure faite en champ magnétique fixe sur la balance magnétique de type Faraday (figure 4.1a). De plus cela conforte l'analyse par diffraction de rayons X et valide la qualité de notre synthèse.

4.2.6 Etude par diffraction neutronique du composé YCo_4Si

Une étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique a été réalisée en utilisant la diffraction neutronique sur poudre. L'étude est faite entre 5 et 200 K en utilisant l'instrument CRG D1B à l'ILL (Grenoble). Le diagramme de diffraction neutronique enregistré à 5 K est montré comme exemple dans la figure 4.10.

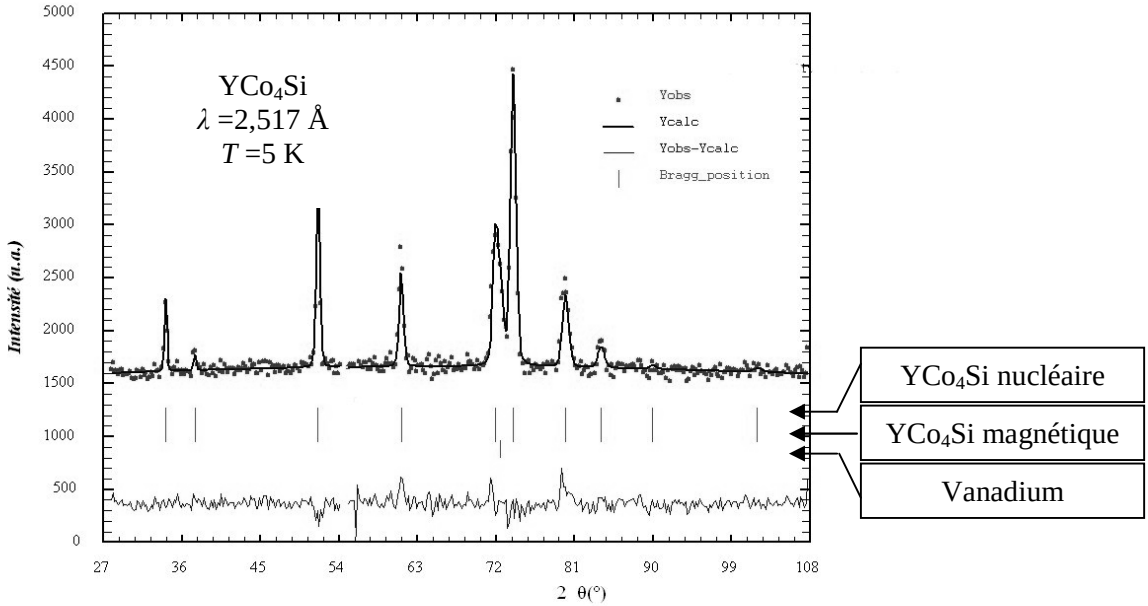


Figure 4.10 Diagramme de diffraction neutronique sur poudre à 5 K pour le composé YCo_4Si. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1B (λ =2,517 Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par des points. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les trois séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé et les positions du pic nucléaire du vanadium. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

Afin de trouver la meilleur modélisation, plusieurs modèles ont été essayés : avec une symétrie hexagonale (P6/mmm), avec une symétrie orthorhombique (Cmmm), avec une substitution exclusive sur l'un ou l'autre des sites de Co ou avec une substitution mixte 2c-3g, avec des moments magnétiques de Co identiques/différentes sur les deux sites. Le moment magnétique de Y est considéré nul[47]. La conclusion est que la symétrie du composé YCo_4Si est hexagonale, donc aucune distorsion n'est détectée et la substitution Si/Co a lieu exclusivement sur le site 3g. Les résultats des analyses de Rietveld selon ce modèle sont donnés dans le tableau 4.3 et les figures 3.18 et 4.11.

Paramètres	**YCo_4Si**	
T (K)	5K	200K
Instrument	D1B	D1B
λ (Å)	2,517	2,517
Groupe d'espace	P6/mmm	P6/mmm
a (Å)	4,950(1)	4,959(1)
c (Å)	3,918(1)	3,9211(2)
Site de Y	1a	1a
Site de Co	2c 3g	2c 3g
Site de Si	3g	3g
Site *1a* (%Y)	100	100
Site *2c* (%Co)	100	100
Site *3g* (%Co)	66,6	66,6
Site *3g* (%Si)	33,4	33,4
Modèle magnétique	ferro	ferro
$\mu_{Y(1a)}$ (μ_B)	0	0
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	0,87(5)	0,59(7)
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	0,87(5)	0,59(7)
$\theta_{Co(2c)}$ (°)	0	0
$\theta_{Co(3g)}$ (°)	0	0
R_{wp} (%)	22	23,0
R_B (%)	13,1	12,9
R_{mag} (%)	10,7	18,0
χ^2 (%)	2,53	2,72

Tableau 4.4 Caractéristiques structurales et magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement de Rietveld des diagrammes neutroniques sur poudre du composé YCo_4Si. Les caractéristiques des sites sont donnés dans le tableau 1.1 a.

[47] Dans YCo_5, Kern et al. [KER69] ont évalué un moment magnétique induit sur Y de -0,4(3)μ_B à 4,2 K. Ce moment est induit par l'aimantation du sous réseau de Co. La diminution de cette aimantation provoque la diminution du moment induit sur Y. Par rapport à l'aimantation de YCo_5, l'aimantation YCo_4Si baisse de ~ 60% (à 4 K), donc le moment induit sur Y dans ce composé doit être nettement réduit aussi.

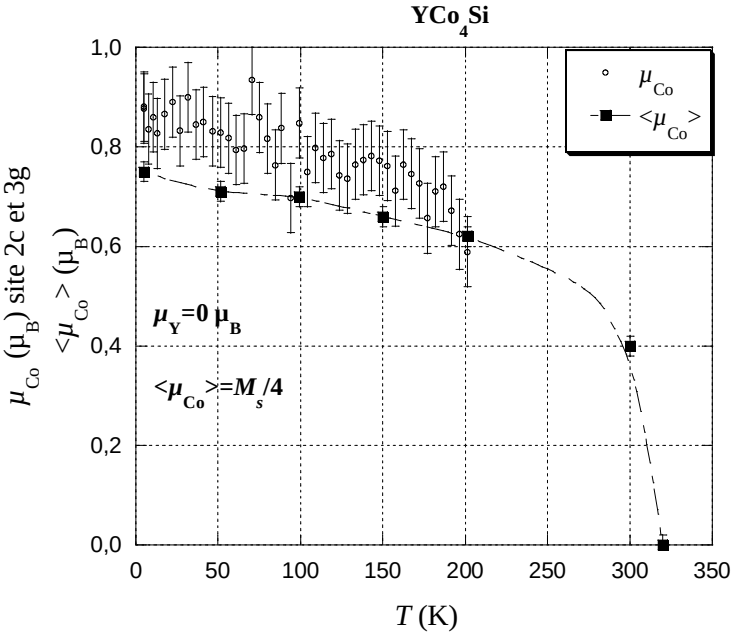


Figure 4.11 Comparaison entre les moments magnétiques de cobalt obtenus par diffraction neutronique (μ_{Co}) et par mesures d'aimantation ($<\mu_{Co}>$). Les valeurs $<\mu_{Co}>$ sont obtenues des M_s (tableau 4.2). Dans les deux cas, le moment magnétique de Y est considéré nul.

L'évolution thermique des paramètres cristallographiques est discutée dans le chapitre 3.

Les résultats des affinements n'indiquent pas une différence entre les moments magnétiques de Co situés sur les sites 2c et ceux situés sur les sites 3g. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec le moment magnétique moyen de Co, $<\mu_{Co}>$, déterminé à partir de M_s (figure 4.11). Le fait que la valeur affinée soit supérieure à la valeur moyenne issue des mesures d'aimantation, $\mu_{Co} > (<\mu_{Co}>)$ est probablement lié à la technique de détermination des moments. Il est connu que les moments magnétiques déterminés par diffraction de neutrons sur poudre sont sur estimés en raison de la faible sensibilité de la méthode à la polarisation négative des électrons de conduction. Ce phénomène a été observé aussi dans le cas des composés YCo_5[48] [SCH80] et $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1]. L'impossibilité de déterminer exactement la densité de la poudre et le gradient de densité dans le porte échantillon peuvent aussi contribuer, via l'estimation de facteur d'absorption, à la surestimation de moment de Co.

Par rapport aux valeurs des moments magnétiques de cobalt déterminées à 4 K par diffraction neutronique dans YCo_5 [SCH80] et $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1], celle déterminée dans YCo_4Si est respectivement 50% et 40% plus petite, ce qui est cohérent avec les résultats d'aimantation macroscopique[49].

À 4 K, les moments magnétiques des atomes de Co sont orientés parallèlement à l'axe **c**. Cette disposition a été retrouvée dans tout l'intervalle thermique étudié (4 K - 200 K), indiquant que le composé a une anisotropie uni axiale dans cet intervalle, comme les composés $YCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5 [TIE91, ZLO02-1].

[48] La polarisation négative est évaluée à $-1\mu_B$/f.u. dans YCo_5 [SCH80].
[49] Voir paragraphe 4.2.2.

4.3 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $PrCo_{5-x}Si_x$

4.3.1 Température d'ordre magnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$

La détermination de T_c pour $PrCo_{5-x}Si_x$ a été faite à partir du dépendance $M^2(T)$ ou de tracé d'Arrott. La courbe *M(T)* enregistrée au chauffage sur l'échantillon $PrCo_4Si$, figure 4.12, présente deux transitions ordre-désordre magnétique : la première (I) est celle de la phase $PrCo_4Si$ et la deuxième (II) est celle d'une phase supplémentaire que l'on peut considérer comme l'impureté (l'amplitude du saut est petite, donc la phase est en faible quantité). La valeur exacte de T_c de $PrCo_4Si$ a été déterminée à partir du tracé d'Arrott (figure 4.13). La courbe *M(T)* enregistrée sur l'échantillon $PrCo_4Si$ en refroidissant indique une température de Curie plus élevée qu'à la montée de la température et elle est attribuée à $PrCo_{4,21}Si_{0,79}$ [50]. La détermination de la stœchiométrie pour la phase intermédiaire est faite en tenant compte du fait que la dépendance T_c(x) est linéaire (figure 4.14). Les valeurs de T_c déterminées sont marquées dans le tableau 4.5.

La température de Curie de $PrCo_4Si$ déterminée est 17 K plus grande que celle rapportée par Thang et al. [THA99] pour le même composé. La différence peut être due aux méthodologies différentes de détermination de la T_c, à la précision thermique de l'appareillage ou à la stochiometrie en Co diferente.

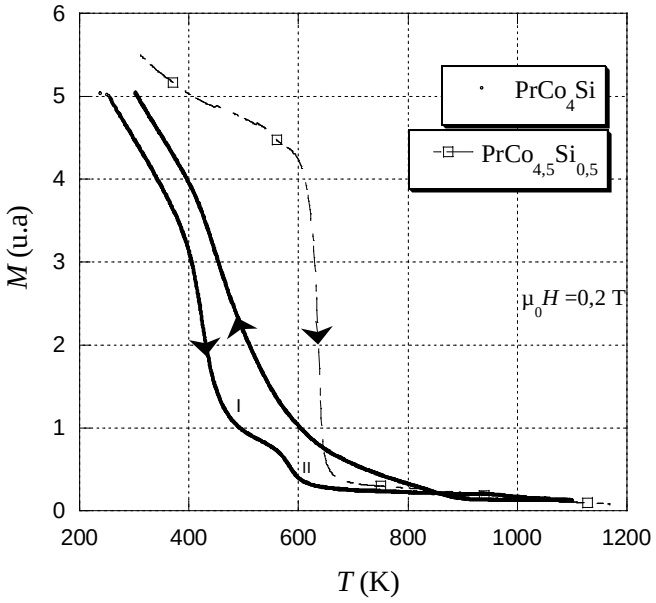


Figure 4.12 Courbes thermo-magnétiques des composés $PrCo_{5-x}Si_x$.

[50] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.2.

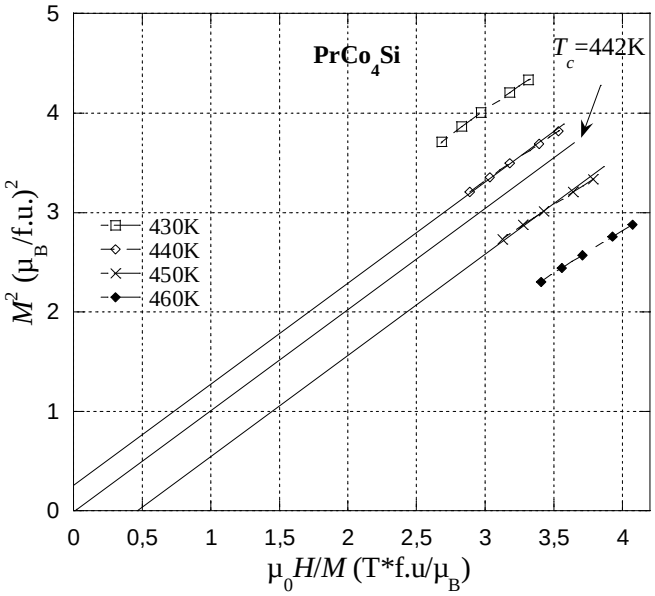


Figure 4.13 Représentation d'Arrott autour de la température de Curie de $PrCo_4Si$.

Composé	$PrCo_4Si$	$PrCo_{4,21}Si_{0.79}$	$PrCo_{4,5}Si_{0,5}$*	$PrCo_5$***	$PrCo_4Ga$**	$PrCo_4Al$**
T_c (K)	442(5)	527	645(3)	912	453(5)	458(5)

Tableau 4.5 Températures de Curie des composés $PrCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al, Ga *[KLO04],**[ZLO02-1], ***[LEM66].

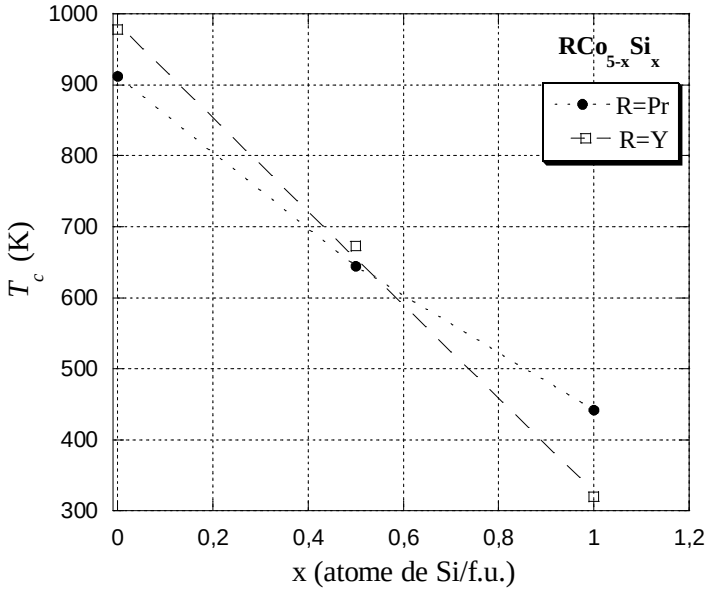


Figure 4.14 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Pr.

Comme dans le cas des composés avec Y, la température de Curie des composés $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 baisse par rapport à la température du composé $PrCo_5$ (tableau 4.5, figure 4.14), mais elle reste quand même importante. On considère donc que les interactions d'échange Co-Co sont responsables de la température de Curie et que ces interactions diminuent avec l'augmentation du taux de substitution de Si à Co. L'interaction d'échange Co-Co dans $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5 est plus petite que dans les composés $YCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5, ($T_c^{PrCo_{5-x}Si_x} < T_c^{YCo_{5-x}Si_x}$, figure 4.14). L'effet pourrait être lié à la taille de Pr, qui est plus grande que celle de Y, ce qui fait que les distances Co-Co sont différentes, donc des intégrales d'échange, J_n, sont différentes dans ces composés homologues. L'influence du taux de Si sur la décroissance de la température de Curie est moins forte dans le composé $PrCo_4Si$ que dans YCo_4Si. Ce comportement peut être dû à une contribution positive des atomes de Pr apportée aux interactions d'échange Co-Co, ce qui conduit à une température de Curie plus grande pour $PrCo_4Si$ (445 K) que pour YCo_4Si (320 K). Il faut aussi tenir compte du fait que dans $PrCo_4Si$ il est possible d'avoir quelques paires de substitution Co-Co[51]. Donc la T_c déterminée pour $PrCo_4Si$ peut être surestimé par rapport à la T_c d'un composé $PrCo_4Si$ strictement stœchiométrique.

Il semble que le type d'atome substitué n'a pas une aussi grande influence sur T_c dans le cas de la série $PrCo_4M$, (M=Si, Al, Ga) que pour celle de YCo_4M (sous-chapitre 4.1), car les températures de Curie dans la série $PrCo_4M$ sont plus proches les unes des autres, tableau 4.5. Cela reflète de plus la contribution non négligeable de Pr à la mise en ordre magnétique.

4.3.2 Mesures d'aimantation des composés $PrCo_{5-x}Si_x$

Le composé $PrCo_5$ a un comportement ferromagnétique [LEM66-1, BUR90, FRA93]. Le même type de comportement a été trouvé dans le cas de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ [COR07] et $PrCo_4Si$. Dans le cas du composé $PrCo_4Si$, la présence d'une impureté magnétique non identifiée complique l'étude du comportement de ce composé.

Les valeurs de l'aimantation spontanée (M_s) des composés $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 ont été déterminées à partir des courbes d'aimantation (figure 4.15) et sont présentées dans le tableau 4.6. La détermination de M_s dans ce cas est faite en utilisant la loi d'approche à saturation, en utilisant l'équation (4.2). Dans le cas du composé $PrCo_4Si$, les valeurs indiquées incluent aussi la contribution de la phase minoritaire supplémentaire.

L'évaluation du moment magnétique atomique moyen de Co ($<\mu_{Co}>$) à partir de M_s à 4 K est difficile. En effet les proportions des phases n'ont pas pu être déterminées pour le moment (structures et stœchiométries inconnues pour la phase minoritaire). Les valeurs d'aimantation spontanée (M_s) peuvent être représentées par: $M_s = M_s^{PrCo_4Si} + M_s^{phase\ minoritaire}$, donc elles ne décrivent pas parfaitement le comportement intrinsèque de la phase $PrCo_4Si$. Cependant la phase $PrCo_4Si$ étant très largement majoritaire tant du point de vue des rayons X que de l'analyse thermomagnétique, l'aimantation spontanée pourra être en première approximation assimilée à celle de $PrCo_4Si$. L'élément de terre rare a une influence plus grande sur le moment magnétique de Co que l'inverse. En général, dans les composés de terres rares avec des métaux de transition 3d, il est considéré que $\mu_R \approx \mu_{R^{3+}}$ et $<\mu_{Co}>$ est estimé dans cette hypothèse. Dans le cas des composés $PrCo_5$ et $PrCo_4M$, M=Al et Ga, cependant il a été

[51] Voir le chapitre 3, sous chapitre 3.3.

observé que, à 4 K, μ_{Pr} diffère sensiblement de $\mu_{Pr^{3+}}$, tableau 4.7. Donc l'évaluation $<\mu_{Co}>$ de la façon précédemment décrite n'est pas raisonnable. Les valeurs réelles de μ_{Co} et μ_{Pr} ont été établies par diffraction de neutrons[52].

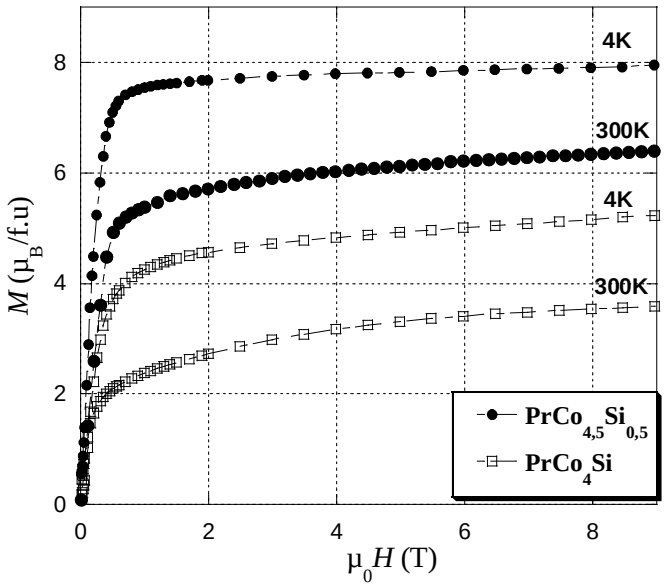


Figure 4.15 Courbes d'aimantation de $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 aux températures indiquées.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $PrCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$*	M_s (μ_B/f.u.) $PrCo_5$**
4	4,70	8,00	9,9
50	4,77	-	-
100	4,96	7.8	-
150	4,56	-	-
200	4,08	6.9	-
300	3,10	6.0	9.0

Tableau 4.6 Aimantation spontanée de $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, à diverses températures, *[KLO04], **[OKA73, BUS69].

composé	Pr^{3+} théorique	$PrCo_5$*	$PrCo_4Ga$**	$PrCo_4Al$**
μ_{Pr} (μ_B)	3,2	1,58	2,5(1)	2,3(1)

Tableau 4.7 Valeurs du moment magnétique de Pr pour divers composés à 4 K, obtenues par diffraction des neutrons, *[KUI71], ** [ZLO02-1].

[52] Voir sous chapitre 4.3.5.

Une réduction similaire du moment magnétique de l'élément de terre rare a été observée pour d'autres composés terre rare-métaux de transition 3d [GIV99], en particulier $NdCo_5$ [ALA82]. D'après Givord et al. cet effet est attribué à l'hybridation 4f (R)-d, elle même favorisée par l'hybridation 3d(Co)-5d(R) [GIV99]. Le même mécanisme peut être à l'origine de la réduction du moment magnétique de Pr observée dans les composés $PrCo_4M$, M=Al et Ga [ZLO02-1].

4.3.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $PrCo_{5-x}Si_x$

Le diffractogramme de rayons X obtenu sur des échantillons de $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 orienté sous champ magnétique à 300 K montre que l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe **c**, figure 4.16. Cette anisotropie est très bien mise en évidence par le fort renforcement des pics de diffraction de type (00l)[53].

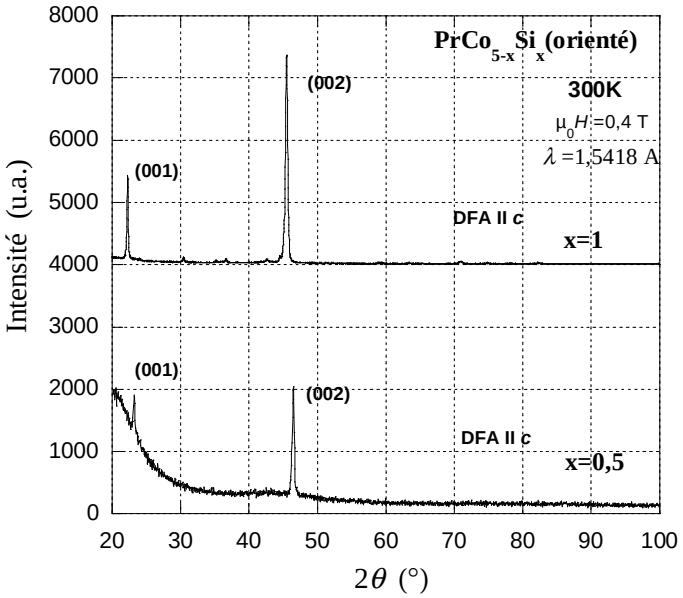


Figure 4.16 Diffractogrammes de rayons X sur $PrCo_{5-x}Si_x$ orientés sous champ magnétique à la température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

L'évolution thermique de l'angle d'inclinaison de la direction de facile aimantation par rapport à l'axe **c**, $\theta_{DFA}(T)$, a été déterminée, dans le cas de chaque composé, à partir des mesures magnétiques polaires faites à diverses températures sur un échantillon orienté à 300 K dans une induction magnétique de 0,4 T . Quelques-unes des courbes enregistrées sont montrées dans la figure 4.17.[54] Les évolutions thermiques $\theta_{DFA}(T)$, déduites de ces courbes, sont présentées dans la figure 4.18. Ces évolutions $\theta_{DFA}(T)$, montrent que tous les composés

[53] Pour plus de détails sur la technique et l'interprétation du diffractogramme voir le chapitre 2 sous chapitre 2.2.2.
[54] Pour plus de détails sur cette technique voir le chapitre 2, sous chapitre 2.6.2.

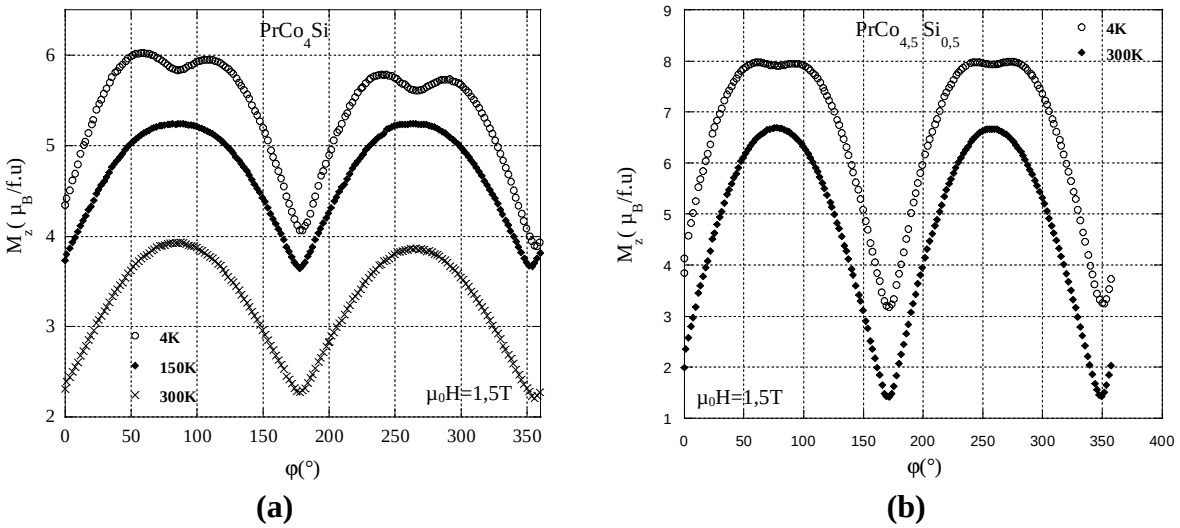


Figure 4.17 Variation angulaire de la composante M_z de l'aimantation dans les composés $PrCo_4Si$ **(a)** et $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ **(b).**

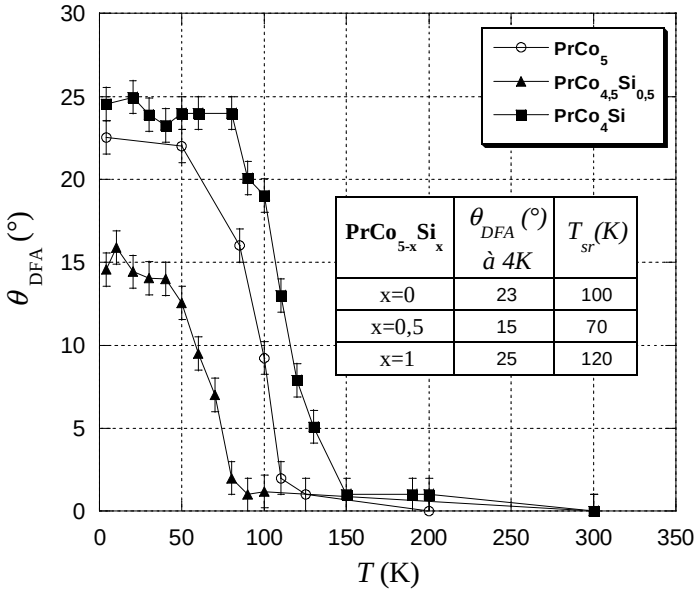


Figure 4.18 Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de la DFA par rapport à l'axe **c** dans les composés $PrCo_{5-x}Si_x$.

$PrCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 ont une structure magnétique conique[55] à basse température et une structure magnétique axiale, orientée selon **c**, à haute température. L'existence d'une structure magnétique conique indique des contributions différentes des deux sous réseaux magnétiques (Co et Pr) à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Pour $PrCo_5$, le Co a une anisotropie magnétocristalline uni axiale, pendant que Pr a une anisotropie magnétocristalline planaire [IBA91]. On a vu que en $YCo_{5-x}Si_x$, x= 0,5 et 1 le Co a une anisotropie magnétocristalline uni

[55] Structure magnétique conique= la direction de facile aimantation n'est pas orientée selon des axes de symétrie majeurs, $0° < \theta < 90°$.

axiale[56], donc on peut conclure que dans $PrCo_{5-x}Si_x$, x= 0,5 et 1, le Co a une contribution axiale à l'anisotropie magnétocristalline, pendant que le Pr a une contribution planaire. Rinaldi et al. [RIN79] lient l'apparition des structures magnétiques coniques à l'existence d'une non colinéarité entre les sous réseaux magnétiques, [IBA91]. Si l'échange Pr-Co est plus grand que l'anisotropie, ($E_{ech(Pr-Co)} \geq E_a$), l'angle de non colinéarité est faible. Dans un tel système, en général, l'énergie d'anisotropie magnetocristalline ne résulte pas de la simple addition des contributions des deux sous réseaux magnétiques, car des corrections doivent être introduites (ex. terme dépendant de l'interaction d'échange Co-Pr) [RIN79]. En général, l'énergie d'anisotropie a des termes d'ordre supérieur (6eme et supérieur), même si les contributions des sous réseaux dépendent seulement de terme du deuxième ordre.

Les anisotropies magnétocristallines des sous réseaux (Co et Pr) ont des variations différentes avec la température, le Pr est plus affecté, ce qui fait que la direction de facile aimantation varie avec la température. Dans $PrCo_{5-x}Si_x$, x= 0,5 et 1, une transition de spin thermiquement induite, d'une structure conique à une structure axiale a lieu, figure 4.18 (les températures de transition sont marquées dans le tableau inséré). L'évolution de θ_{DFA} à 4 K et de la température de réorientation (T_{sr}) avec la substitution est inattendue (figure 4.18–tableau inséré) : l'angle diminue dans le cas de la substitution avec x=0,5 mais il monte à des valeurs proches de celles enregistrées pour $PrCo_5$ [TIE91] dans le cas de x=1.

La réduction du θ_{DFA} à 4 K et de T_{sr} dans le cas d'une substitution de x=0,5 peut être due soit à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline de Co par rapport à celle de Pr, soit à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline de Pr par rapport à celle de Co. Dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ la substitution Si/Co a lieu exclusivement sur le site 3g[57]. Comme nous l'avons mentionné dans le sous chapitre 4.2, dans YCo_5 les atomes de Co situés dans les sites 3g ont une anisotropie magnétocristalline planaire [STR79], donc leur remplacement par des atomes non magnétiques devrait diminuer la contribution planaire à l'anisotropie totale du sous réseau de Co. Ainsi l'anisotropie uni axiale du sous réseau de Co serait renforcée, ce qui se traduit par un rapprochement de la DFA de l'axe **c**, donc une valeur θ_{DFA} réduite, à 4 K. La réduction de la température de la réorientation (T_{sr}) est cohérente avec le renforcement de l'anisotropie axiale du sous réseau de Co. Mais d'un autre côté, pour YCo_4Si la substitution préférentielle Si/Co sur le site 3g a induit une diminution importante (~50%) de l'anisotropie magnétocristalline du réseau de Co[58] par rapport à la valeur trouvée pour YCo_5. Il est possible que dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ un phénomène similaire ait lieu, avec une faible intensité. Dans ce contexte, la réduction du θ_{DFA} à 4 K et de T_{sr} dans le cas de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ par rapport à $PrCo_5$ serait due à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline des deux sous réseaux, la réduction de l'anisotropie magnétocristalline de Pr (E_a^{Pr}) étant plus importante que celle de Co (E_a^{Co}).

En ce qui concerne $PrCo_4Si$, l'augmentation de θ_{DFA} à 4 K et la T_{sr} par rapport à $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 (figure 4.18) sont compatibles avec la réduction de l'anisotropie magnétocristalline de Co observée dans YCo_4Si[59]. Il est possible que l'anisotropie magnétocristalline de Pr soit elle aussi modifiée.

On remarque que dans les composés $PrCo_4Al$ (substitution exclusive en site 3g) et $PrCo_{5-x}Ga_x$ x=0,5 et 1 (substitution préférentielle ou site 3g), les températures de

[56] Voir sous chapitre 4.2.
[57] Voir sous chapitre 4.3.5.
[58] Voir sous chapitre 4.2.3.
[59] Voir sous chapitre 4.2.3.

réorientation de spin et θ_{DFA} à 4 K sont plus grandes que celles trouvées pour $PrCo_5$ [ZLO02-1, PED88]. Donc la situation trouvée dans $PrCo_4Si$ n'est pas singulière.

Il est clair qu'il n'existe pas une dépendance linéaire des modifications de l'anisotropie magnétocristalline pour la série $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 avec le taux de substitution Si/Co (contrairement à l'évolution observée pour T_c- figure 4.14). Par contre dans le cas de la substitution Ga/Co dans RCo_5, cette linéarité est observée (ex. T_{sr}(x) est linéaire) [PED88]. Ce fait montre, une fois de plus, que la présence de Si provoque des modifications de champ cristallin assez particulieres.

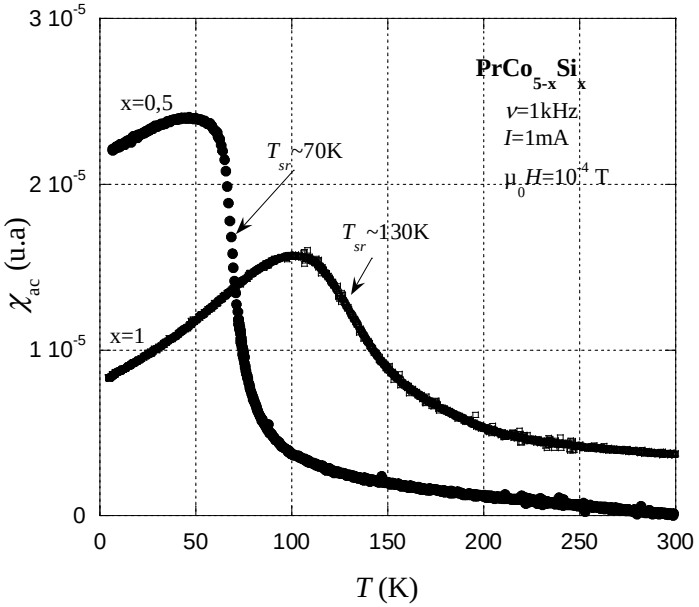


Figure 4.19 Mesure de susceptibilité en courant alternatif pour les composés $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Les paramètres de mesures (l'intensité et la fréquence de courant et l'amplitude du champ magnétique) sont marqués dans la figure.

Les mesures de susceptibilité magnétique alternative, χ_{ac}, indiquent la présence des transitions magnétiques dans les composés $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Les dérivés $d\chi_{ac}/dT$ de ces courbes ont chacune un extrêmum à 70 K pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ et à 130 K poure $PrCo_4Si$ (figure 4.19). Ces températures correspondent aux températures de réorientation de spin dans ces composés (figure 4.18–tableau inséré). On peut donc dire que les transitions observées dans $\chi_{ac}(T)$ sont dues à la réorientation de spin. Il existe une différence de forme entre $\chi_{ac}(T)$ de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $\chi_{ac}(T)$ de $PrCo_4Si$[60]. Si on regarde le tableau 4.6 on voit qu'il n'existe pas de diminution importante de l'aimantation à $T=T_{sr}$, dans $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, donc la diminution de $\chi_{ac}(T)$ à la réorientation de spin (figure 4.19) indique une diminution de « la mobilité » des moments magnétiques. Cela signifie une augmentation de l'anisotropie magnétocristalline ($E_a^{\text{structure conique}} < E_a^{\text{structure axiale}}$). La différence d'anisotropie entre les deux

[60] L'intensité du signal enregistré est dépendante de a) la « mobilité » du moment magnétique de suivre le champ magnétique oscillant (donc elle dépend de l'anisotropie), b) la valeur de l'aimantation (μ_B/f.u.), c) la quantité de composé mesuré et d) les paramètres externes utilisés : fréquence et amplitude de champ magnétique externe. Pour les cas discutés ici, c) et d) sont les mêmes pour les deux composés.

structures est plus importante dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ que dans $PrCo_4Si$ (le saut de $\chi_{ac}(T)$ dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ est plus grand que dans $PrCo_4Si$). Comme $M_s^{PrCo_4Si} > M_s^{PrCo_{4,5}Si_{0,5}}$ à T<300 K, le fait que $\chi_{ac}^{PrCo_4Si} > \chi_{ac}^{PrCo_{4,5}Si_{0,5}}$ à T>150 K peut indiquer que l'anisotropie magnétocristalline de $PrCo_4Si$ est moins importante que dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$. La dépendance $\chi_{ac}(T)$ augmente légèrement avec la température pour $T<T_{sr}$, dans les deux composés, donc il est possible d'avoir une diminution de $E_a^{\text{structure conique}}$ de 0 K à T_{sr}. Dans le cas du composé $PrCo_4Si$, M_s augmente légèrement entre 0 et 100 K (tableau 4.6) ce qui peut aussi avoir une contribution à l'augmentation de $\chi_{ac}(T)$ dans cet intervalle. Comme l'échantillon présente une impureté magnétique, l'augmentation de M_s pourrait ne pas être liée aux propriétés magnétiques intrinsèques de $PrCo_4Si$.

Aucun processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) n'a été identifié pour le composé $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, dans des champs magnétiques allant jusqu'à 10 T sur un échantillon polycristallin libre. Dans les composés RCo_5 ce type de processus est très faible et donc difficile à observer [IBA91]. Pour $PrCo_5$ et $PrCo_4M$, (M=Al,Ga) ce phénomène a été identifié [AST80, AST85, ZLO02-1]. La substitution avec Al et Ga provoque une importante modification de l'intervalle thermique et de l'intervalle de champ magnétique dans lesquelles la transition FOMP a lieu (pour $PrCo_5$ entre 14 T et 16 T dans l'intervalle thermique 78-155 K [AST85] et pour $PrCo_4M$, M=Al, Ga à ~3,6 T/6 T en dessous de 60 K [ZLO02-1]). Des mesures sur échantillons orientés seraient nécessaires pour étudier plus en détail la présence d'une éventuelle FOMP dans $PrCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1.

Aucun effet magnetoélastique n'est observé pendant la réorientation de spin dans le cas de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$: les paramètres de maille ont une évolution continue avec la température même à la transition de spin. Cela peut être dû au fait que le θ_{DFA} est petit et que sa dépendance en température est lente [AND95].

Dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ l'évolution thermique du paramètre de maille c présente une réduction avec l'augmentation de la température (figure 3.17). Ce comportement de type INVAR montre l'existence d'une « contrainte magnétique » dans la direction **c**, spécialement après la réorientation de spin. Signalons qu'un phénomène similaire a été observé dans $PrCo_5$ [AND 95].

4.3.4 Comportement paramagnétique des composés $PrCo_{5-x}Si_x$

Comme dans le cas du composé YCo_4Si (sous chapitre 4.1.5), la constante de Curie du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ a été évaluée à partir de la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (figure 4.20). Les points de cette courbe ont été obtenus à partir des ajustements des courbes d'aimantation $M(H)$ faites à $T>T_c$ avec l'équation (4.7). La constante de Curie a été obtenue de $\chi^{-1}(T)$ en utilisant l'équation de Curie Weiss (4.8). La valeur obtenue est de 11,06 K·μ_B/T·f.u. et la température Curie paramagnétique $\theta_{para} = 652$ K. L'évaluation du moment effective de C ($\mu_{eff\ Co}$) est faite dans l'hypothèse que $\mu_{eff\ Pr} = 3{,}58\ \mu_B$. Donc en utilisant l'équation (4.13') on a obtenu $\mu_{eff\ Co} = 2{,}8(1)\ \mu_B$. Cette

valeur est un peu plus grande que celle trouvée dans le cas du composé YCo_4Si, $\mu_{eff\ Co}$ = 2,59(1) μ_B [61].

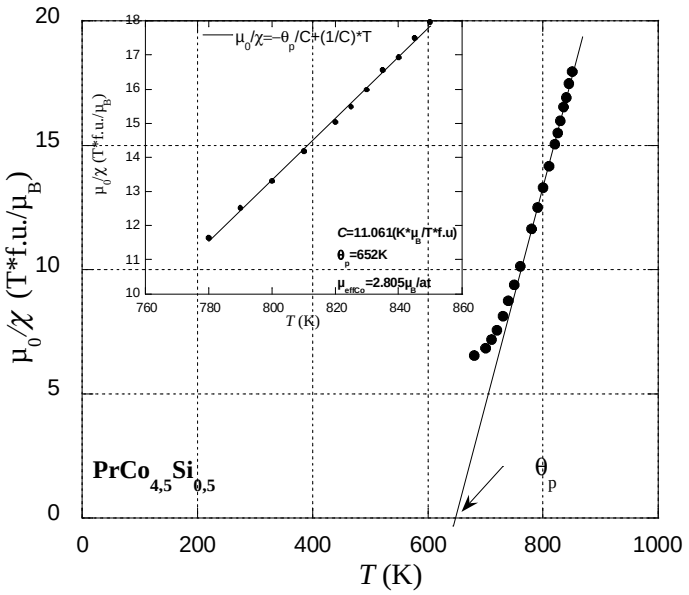


Figure 4.20 Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$.

L'évaluation du degré de délocalisation du magnétisme du cobalt dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ a été faite en utilisant le rapport $r = q_p/q_o$ entre le nombre des porteurs magnétiques par atome de Co dans l'état paramagnétique et dans l'état ordonné, comme dans le cas de YCo_4Si[62]. Rappelons qu'une valeur r>1 est trouvée dans les systèmes magnétiques qui contiennent des moments magnétiques délocalisés [RHO63, KUB00]. La valeur r = 1,35 trouvée dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ montre un degré de délocalisation comparable avec celle du cobalt métallique, pour lequel r = 1,32 [LAC99].

L'évaluation des paramètres paramagnétiques du composé $PrCo_4Si$ est difficile parce que la phase magnétique minoritaire a une T_c proche de celle de $PrCo_4Si$ ce qui fait que l'intervalle où la susceptibilité magnétique du composé peut être déterminée est très limité (~150 K). Nous n'avons donc pas déterminé les caractéristiques paramagnétiques de ce composé.

[61] Voir sous chapitre 4.2.5.
[62] Voir sous chapitre 4.2.5.

4.3.5 Etude par diffraction neutronique du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$

La diffraction des neutrons a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les structures cristallographique et magnétiques. Les résultats cristallographiques ont été discutés dans le sous chapitre 3.3. Rappelons que cette investigation confirme les résultats de diffraction de rayons X[63] : la symétrie de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ est hexagonale – groupe d'espace P6/mmm. L'atome de silicium est localisé exclusivement sur le site 3g. Les atomes de Pr et Co gardent la localisation trouvée dans RCo_5 : Pr sur le site 1a et Co 3g et 2c.

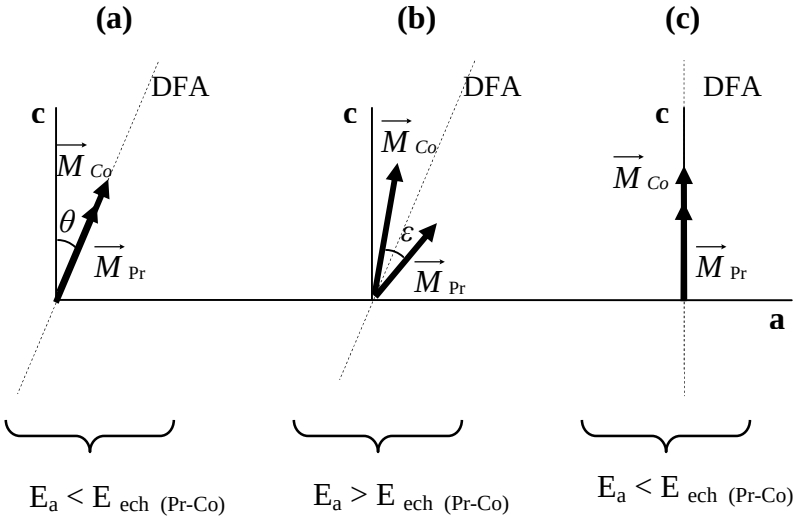


Figure 4.21 Modèle de disposition des moments magnétiques dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ **a)** et **b)** à 2 K **c)** à 300 K ; **a** et **c** sont les axes cristallographiques, DFA est la direction de facile aimantation et $\vec{M}_{Co}$ et $\vec{M}_{Pr}$ sont les moments magnétiques des deux sous réseaux.

En ce qui concerne la structure magnétique, plusieurs modèles ont été testés. De ceux ci, deux ont été retenus à 2 K :

a) <u>une structure conique colinéaire</u> (figure 4.21a). Dans ce modèle, le couplage est ferromagnétique, les moments magnétiques de Co et Pr ont la même orientation et ils sont situés dans le plan (010). L'inclinaison par rapport à l'axe **c** $\theta_{\mu Co}= \theta_{\mu Pr}= \theta$=15°, valeur déterminée par mesures d'aimantation polaire pour θ_{DFA} (sous chapitre 4.3.3). Les paramètres obtenus avec ce modèle sont marqués dans le tableau 4.8- 1ere colonne et le diffractogramme affiné dans la figure (4.22). La valeur de l'aimantation totale est surestimée dans ce modèle (M-M_s=1,5(5)µB/f.u.- tableau 4.8). Cette sur-estimation peut provenir en partie, comme expliqué dans le cas de YCo_4Si[64], de la faible sensibilité de la méthode à la polarisation négative des électrons de conduction et de l'estimation imparfaite du facteur d'absorption.

b) <u>une structure conique non colinéaire</u> (figure 4.21b). Comme mentionné avant (sous chapitre 4.3.3), une structure conique ($\theta_{DFA}\neq 0°$ ou 90°) est probablement due à la non colinéarité des deux sous réseaux magnétiques. Rinaldi et. al, [RIN79], ont montré qu'il n'y a pas besoin de grands angles de non colinéarité (ε) pour la stabilisation d'une structure conique. Pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$, les résultats plus physiques ont été obtenus pour ε=8° et $\theta_{\mu Co}$= 12° $\theta_{\mu Pr}$= 20°

[63] Voir le chapitre 3, sous chapitre 3.1.
[64] Voir le chapitre 4, sous chapitre 4.2.5.

(tableau 4.8-2eme colonne). Ce modèle aussi donne une valeur sur-estimée de l'aimantation totale (M-M_s=1,6(5)µB/f.u.- tableau 4.8).

Les facteurs de mérite des deux modèles ne sont pas assez différents pour pouvoir décider en faveur d'un des modèles (tableau 4.8). Il est clair toutefois que, dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$, le couplage magnétique entre Co et Pr est ferromagnétique, la structure magnétique est conique à 2 K et que les moments magnétiques de Co et Pr sont dans le plan (010). Les moments magnétiques de Co sont comparables à ceux obtenus dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1], signe que la présence de Pr n'affecte pas le moment de Co. Une certaine différence entre les μ_{Co2c} et μ_{Co3g} est observée (tableau 4.8). Le moment magnétique de Pr est grand, proche de la valeur de l'ion Pr^{3+} (3,2μ_B).

Dans le cas des composés avec $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, nous verrons que la présence d'une composante de l'aimantation dans le plan (**a**, **b**) induit une déformation de la structure et la symétrie diminue passant à Cmmm. Malgré la présence d'une composante (**a**, **b**) de l'aimantation dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 4 K, aucun abaissement de symétrie n'est décelé ici.

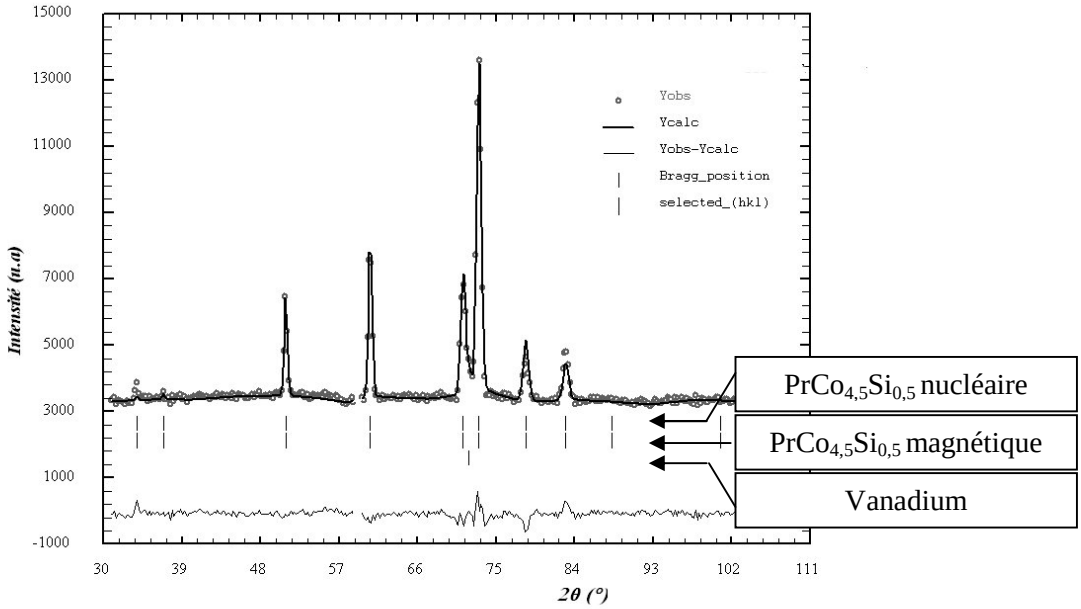


Figure 4.22 Diffractogramme neutronique du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 2 K. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1B (λ =2.52 Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par de petits cercles. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les trois séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé et la position du pic nucléaire du vanadium. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

Si l'on compare la structure magnétique obtenue à 2 K pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ avec celle de $PrCo_5$ [KUI71], on peut dire qu'une faible substitution Si/Co ne modifie pas le type des interactions d'échange Co-Pr (qui restent ferromagnétiques) ni le type de structure magnétique (conique, avec les moments magnétiques dans le plan (010) dans les deux cas). Mais l'introduction de Si produit une modification de l'angle d'inclinaison de la structure conique et des modifications des moments magnétiques. Le moment de Co_{3g} augmente

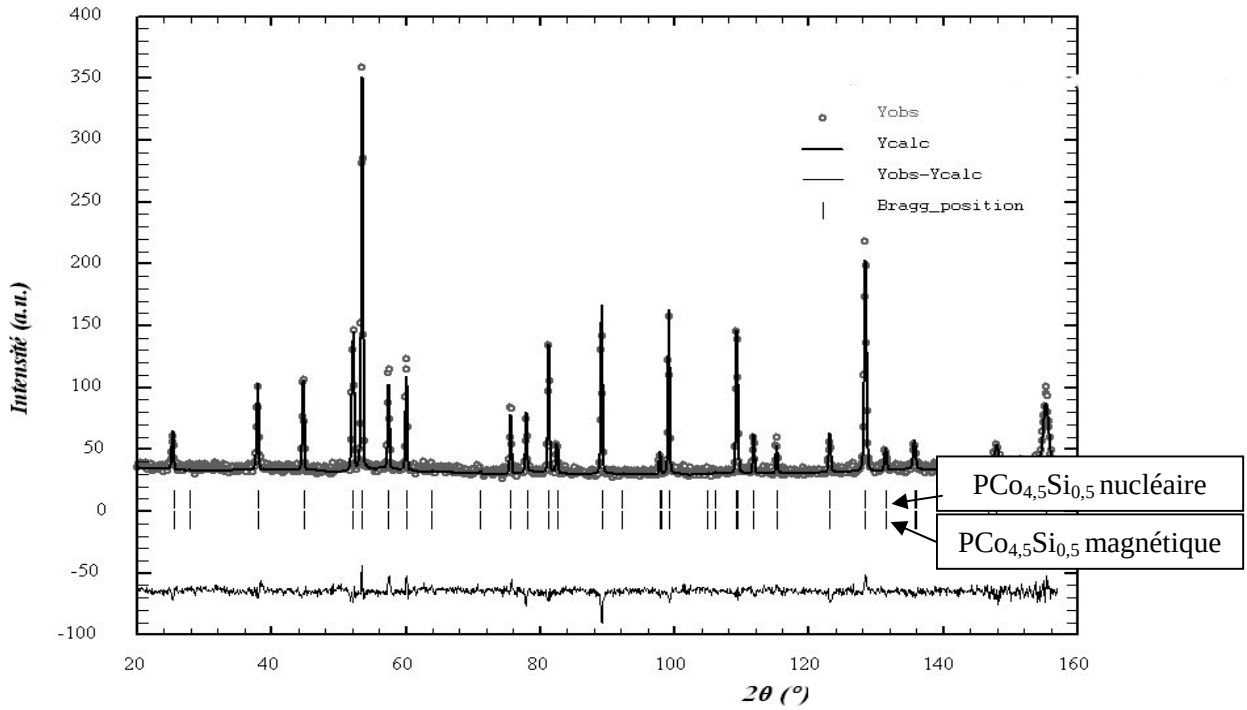


Figure 4.23 Diffractogramme neutronique du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 300 K. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1A (λ =1,91 Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par de petits cercles. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

légèrement avec la substitution (de 1,30(5) μ_B dans $PrCo_5$ à ~1,60(8) μ_B dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$), pendant que le moment de Co_{2c} ne semble pas être affecté par la substitution (de 1,30(5)μ_B pour $PrCo_5$ à ~1, 3 (1) μ_B pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$). Cette différence de comportement peut être due à la différence d'environnement des deux sites. L'atome de Co_{2c} a dans le premier voisinage 6 sites 3g, occupés par 5 atomes de Co et 1 atome de Si, tandis que l'atome de Co_{3g} a dans le premier voisinage 4 atomes de $Co_{2c.}$ Le moment magnétique de Pr est fortement affecté par la présence de Si : il augmente de 1,58(8) μ_B pour $PrCo_5$ à 3,0(1) μ_B pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$, donc proche de la valeur de μ_R^{3+} (3,2 μ_B). Comme mentionné dans le sous chapitre 4.3.2, la réduction de μ_R dans $PrCo_5$ a été attribuée à l'existence d'une hybridation 4f (R)–d favorisée par l'hybridation 5d(R)-3d(Co) [GIV99]. Dans cette hypothèse, l'augmentation de μ_R dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ indiquerait la diminution de l'hybridation 4f (R)–d. Donc les niveaux (d) au site de Pr ne seraient pas aussi proches des niveaux 4f que dans $PrCo_5$ [GIV99]. Cela indiquerait que l'énergie de la bande 5d a augmenté avec la substitution Si/Co. Des calculs de structures électroniques dans $PrCo_5$ et $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ seraient nécessaires pour valider ou infirmer cette interprétation.

Paramètres	**$PrCo_{4,5}Si_{0,5}$**		
T (K)	2K	2K	300K
Instrument	D1B	D1B	D1A
λ (Å)	2,52	2,52	1,91
Groupe d'espace	P6/mmm	P6/mmm	P6/mmm
a (Å)	4,997(1)	4,997(1)	5,0174(1)
c (Å)	3,986(1)	3,986(1)	3,9749(1)
Site de Pr	1a	1a	1a
Sites de Co	2c 3g	2c 3g	2c 3g
Site de Si	3g	3g	3g
Site *1a* (%Pr)	100	100	100
Site *2c* (%Co)	100	100	100
Site *3g* (%Co)	83,1(3)	83,3	83,3
Site *3g* (%Si)	16,9(3)	16,7	16,7
Modèle magnétique	ferro colinéaire	ferro non colinéaire	ferro colinéaire
$\mu_{R/Co} \in$ plan (hkl)	(010)	(010)	-
$\mu_{Pr\ (1a)}$ (μ_B)	3,0(1)	3,1(1)	1,22(7)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,66(8)	1,56(6)	1,41(5)
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	1,3(1)	1,2(1)	1,49(6)
θ_{Pr} (°)	15	20	0
$\theta_{Co(2c)}$ (°)	15	12	0
$\theta_{Co(3g)}$ (°)	15	12	0
R_{wp} (%)	16,5	16,4	21,2
R_B (%)	12,5	11,5	9,07
R_{mag} (%)	7,03	6,92	8,30
χ^2 (%)	4,18	4,12	2,50
θ_{DFA}(°)	15	15(2)	0
M (μ_B/f.u.)	9,5(5)	9,6(5)	7,7(5)
M_s(μ_B/f.u.)	8	8	6

Tableau 4.8 Caractéristiques structurales et magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement de Rietveld des diagrammes neutroniques du composé $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les caractéristiques des sites dans la symétrie P6/mmm sont donnés dans le tableau 1.1 a. θ_{DFA} est l'inclinaison de l'aimantation résultante par rapport à l'axe **c**. *M* est le module de l'aimantation résultante, calculée en utilisant les moments magnétiques obtenus par affinement. M_s est l'aimantation spontanée déterminée à partir des mesures magnétiques (sous chapitre 4.3.2).

En ce qui concerne la structure magnétique de $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 300 K, le meilleur affinement est obtenu pour un modèle axial colinéaire : les moments magnétiques de Pr et Co sont orientés selon l'axe cristallographique **c** et l'interaction d'échange entre Co et Pr est ferromagnétique (figure 4.21c). Les résultats obtenus ainsi sont présentés dans le tableau 4.3.4-3eme colonne et le diffractogramme correspondant est tracé dans la figure 4.23. L'aimantation totale déterminée à partir des moments magnétiques est sur estimée (M-M_s=1,7(5)μ_B/f.u.- tableau 4.3.4). Comme mentionnée précédemment, cette surestimation est liée, en partie, à la faible sensibilité de la méthode à la polarisation négative des électrons de conduction et à l'estimation du facteur d'absorption. Les moments magnétiques de Co obtenus ont des valeurs similaires sur les deux sites (2c et 3g) et sont légèrement supérieurs à ceux trouvés dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1], effet probablement dû à la présence de Pr. Le moment magnétique de Pr reste important (tableau 4.3.4).

Si on compare les moments magnétiques obtenus pour $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 2 K et à 300 K, on constate une petite variation sur les moments de Co : μ_{Co2c} diminue, pendant que μ_{Co3g} augmente et une forte diminution des moments de Pr ($\Delta\mu_{Pr}$=1,8 μ_B). Cette diminution est probablement due à l'affaiblissement de l'interaction d'échange Pr - Co. Un phénomène similaire a lieu dans $PrCo_5$ mais il a une amplitude réduite ($\Delta\mu_{Pr}$=0,43 μ_B) [KUI71], compte tenu de la forte température d'ordre (donc interactions d'échanges fortes) de ce composé.

Il faut mentionner que dans les composés RCo_5 il existe une variation du module des moments magnétiques avec la direction d'orientation (anisotropie de l'aimantation). Ce phénomène existe pour les $\mu_{Co,}$ mais aussi pour μ_R [ALA81] et il est visible d'habitude à la réorientation de spin. Dans le cas présent, un tel phénomène n'est pas attendu à cause de faiblesse de θ_{DFA}. Dans l'évolution thermique des pics de diffraction des neutrons aucune particularité n'est observée à la température de réorientation de spin (70 K). Ce fait est probablement dû au faible tilt et à la lente évolution de cette inclinaison avec la température (figure 4.18).

4.4 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $NdCo_{5-x}Si_x$

4.4.1 Température d'ordre magnétique des composés $NdCo_{5-x}Si_x$

L'évaluation de T_c a été faite à partir de la dépendance thermique de l'aimantation $M^2(T)$ et des tracés d'Arrott. Signalons que les valeurs de T_c déterminées par les deux méthodes sont identiques, aux incertitudes expérimentales près. Les valeurs déterminées sont marquées dans le tableau 4.9. La courbe thermomagnétique *M(T)* enregistrée sur l'échantillon $NdCo_4Si$ en montant la température n'est pas identique à celle enregistrée en descente, figure 4.24. Ceci rappelle le cas de $PrCo_4Si$[65]. La température de Curie déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $NdCo_4Si$. La dépendance $M(T)$ en refroidissant l'échantillon présente trois transitions magnétiques, à des températures différentes de celle identifiée en chauffant l'échantillon. Ce comportement est dû à l'instabilité thermique de $NdCo_4Si$, comme cela a été expliqué dans le sous chapitre 3.2. La deuxième transition est la plus importante des trois, montrant que la phase qui subit cette transition est dans une quantité plus importante que les autres phases. Cette température de Curie est inférieure à celle de $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$. Le diffractogramme de rayons X, fait sur cet échantillon à la fin de la mesure thermomagnétique, montre que la phase majoritaire est de type $CaCu_5$. Dans ce contexte, on attribue la température de Curie déterminée de la deuxième transition, au composé $NdCo_{5-x}Si_x$, $0,5<x<1$. La stœchiométrie exacte du composé est déterminée en tenant compte du caractère linéaire de la dépendance $T_c(x)$ (figure 4.26). Il s'agit, donc de $NdCo_{4,31}Si_{0,69}$[66] dont T_c= 557 K. Les deux autres températures de Curie identifiées sont attribuées à des impuretés.

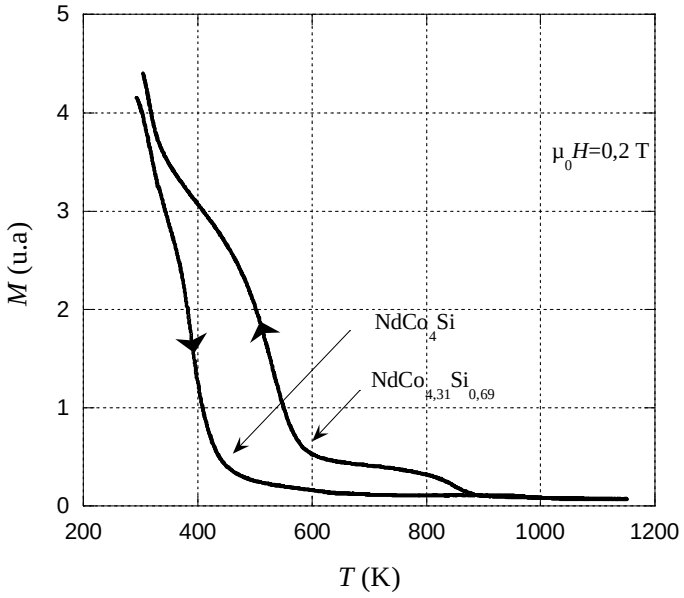


Figure 4.24 Courbes thermomagnétiques des composés $NdCo_{5-x}Si_x$[67].

[65] Voir sous chapitre 4.3.1.
[66] Voir sous chapitre 3.2.
[67] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 850°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures au total et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

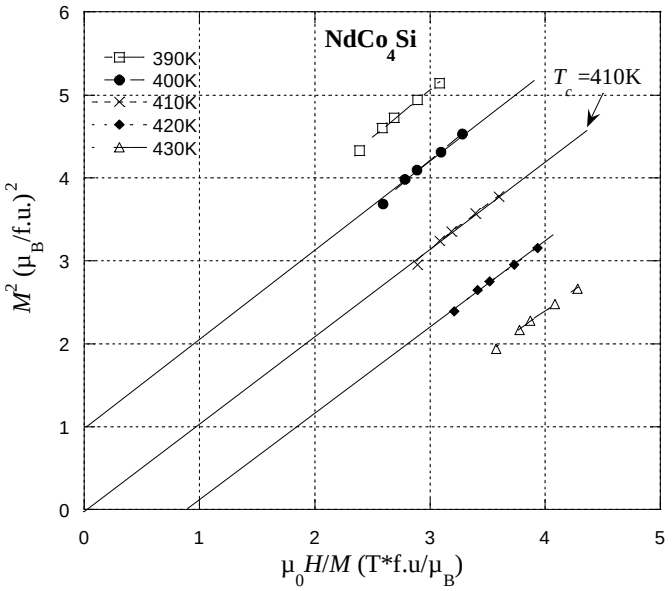


Figure 4.25 Représentations d'Arrott autour de la température de Curie de $NdCo_4Si$.

Composé	$NdCo_4Si$	$NdCo_{4,31}Si_{0,69}$	$NdCo_{4,5}Si_{0,5}$*	$NdCo_5$**	$NdCo_4Ga$†	$NdCo_4Al$†
T_c (K)	410(5)	557(5)	653(3)	913	471	479

Tableau 4.9 Températures de Curie des composés $NdCo_{5-x}M_x$, (M=Si, Al, Ga) [ZLO02-1],**[TAT71], †[IDO90].

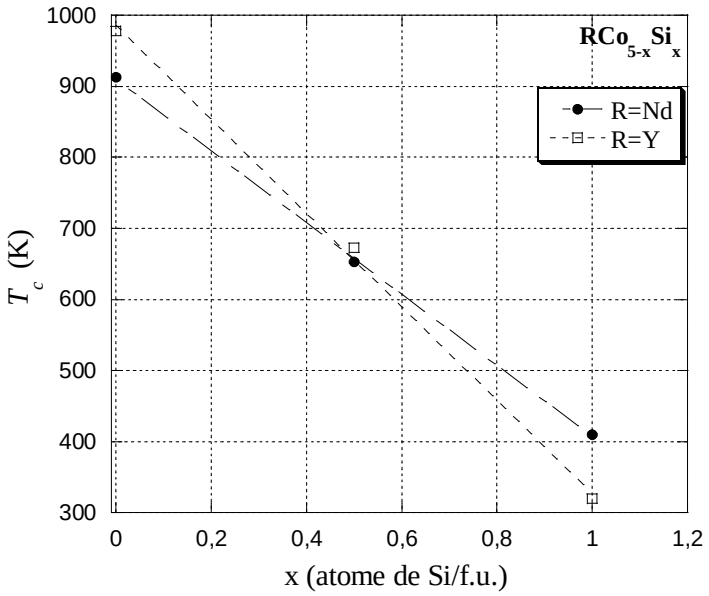


Figure 4.26 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Nd. Chaque dépendance T_c(x) peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

Comme dans le cas de $PrCo_{5-x}Si_x$, pour $NdCo_{5-x}Si_x$ aussi le taux de substitution a une forte influence sur T_c, comme indiqué sur le tableau 4.9 et la figure 4.26. La température de Curie des composés $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 baisse par rapport à la température du composé $NdCo_5$ (tableau 4.5, figure 4.26), mais elle reste quand même importante. On considère donc que les interactions d'échange Co-Co sont responsables de la température de Curie et que ces interactions diminuent avec l'augmentation du taux de substitution de Si à Co. L'interaction d'échange Co-Co dans $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5 est plus petite que dans les composés $YCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5, ($T_c^{NdCo_{5-x}Si_x} < T_c^{YCo_{5-x}Si_x}$, figure 4.26). Cet effet est lié probablement à la taille de Nd, qui est plus grande que celle de Y, ce qui fait que les distances Co-Co sont différentes, donc des intégrales d'échange, J_n, sont différentes dans ces composés homologues. L'influence du taux de Si sur la décroissance de la température de Curie est moins forte dans le composé $NdCo_4Si$ que dans YCo_4Si. Ce comportement peut être dû à une contribution positive des atomes de Nd apportée aux interactions d'échange Co-Co, ce qui conduit à une température de Curie plus grande pour $NdCo_4Si$ (410 K) que pour YCo_4Si (320 K).

La température de Curie de $NdCo_4Si$ est 60-70 K plus basse que celles des composés isotypes $NdCo_4M$ (M= Al, Ga) (tableau 4.9). Cette différence montre que la substitution Si/Co dans $NdCo_5$ a une influence plus marquée par rapport à la substitution Ga/Co ou Al/Co sur la température de Curie.

4.4.2 Mesures d'aimantation du composé $NdCo_4Si$

Le comportement magnétique de $NdCo_4Si$ est similaire à celui de $PrCo_4Si$ (sous-chapitre 4.3). Les valeurs de l'aimantation spontanée du composé $NdCo_4Si$ ont été déterminées à partir des courbes d'aimantation, figure 4.27a, et sont présentées dans le tableau 4.10. Un taux de substitution x=1 dans le système $NdCo_{5-x}Si_x$ induit une diminution importante de l'aimantation spontanée par rapport à x=0 et 0,5 (tableau 4.10) mais il ne modifie pas le type de comportement qui reste toujours ferromagnétique.

L'aimantation spontané à 4 K des composés $NdCo_4Ga$ et $NdCo_4Al$ [IDO91, ZLO00-1] est plus grande que celle de $NdCo_4Si$ (ΔM_s>1μ_B/f.u.). Donc la substitution Si/Co a une influence plus importante sur M_s que la substitution Al/Co et Ga/Co. Ce résultat est cohérent avec les analyses faites sur les composés isotypes avec Y et Pr et confirme la forte influence de Si observée précédemment sur la température de Curie.

Dans les composés $NdCo_{5-x}Si_x$ $\mu_{Nd} \neq \mu_{Nd^{3+}}$ (tableau 4.11), donc les considérations faites sur l'évaluation de $<\mu_{Co}>$ dans le cas de $PrCo_{5-x}Si_x$[68] restent valides aussi pour $NdCo_4Si$. La diminution de $\mu_{Nd} < \mu_{Nd^{3+}}$ est attribuée à une hybridation 4f (R)-d, elle-même favorisée par l'hybridation 3d(Co)-5d(R) [GIV99].

[68] Voir le sous chapitre 4.3.2.

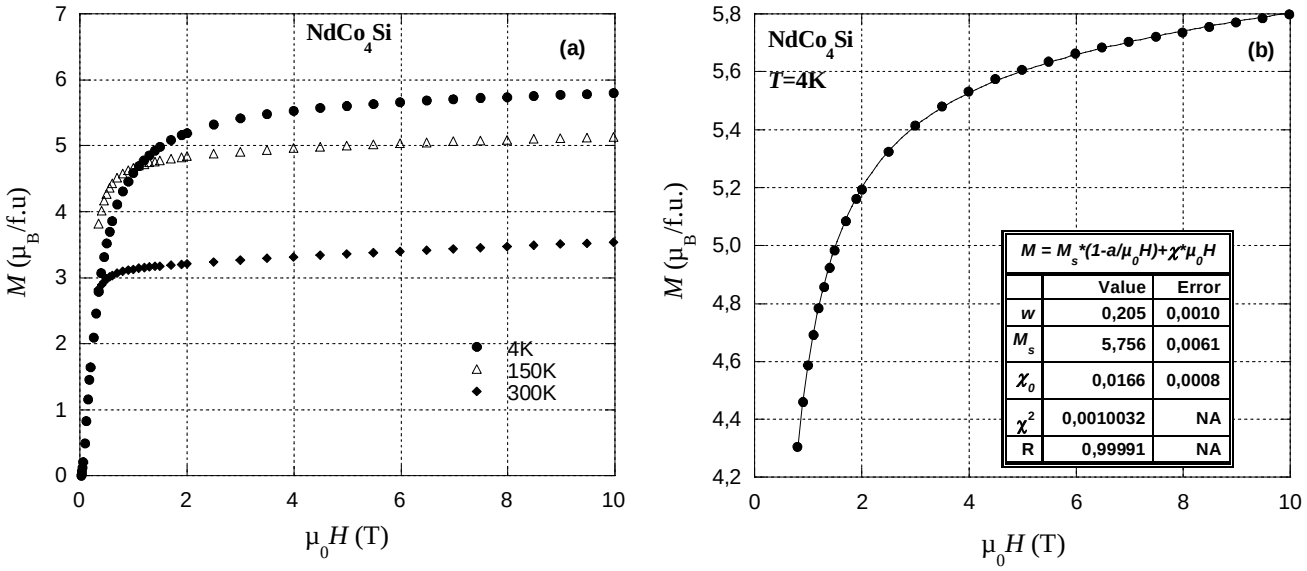


Figure 4.27 a) Courbes d'aimantation de $NdCo_4Si$ aux températures indiquées
b) $M(\mu_0 H)$ à 4 K affiné avec l'équation (4.1).

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $NdCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$*	M_s (μ_B/f.u.) $NdCo_5$**
4	5,75	8,1	9,5
75	5,60	-	-
150	4,99	-	-
225	4,15	-	-
300	3,21	6,5	9,1

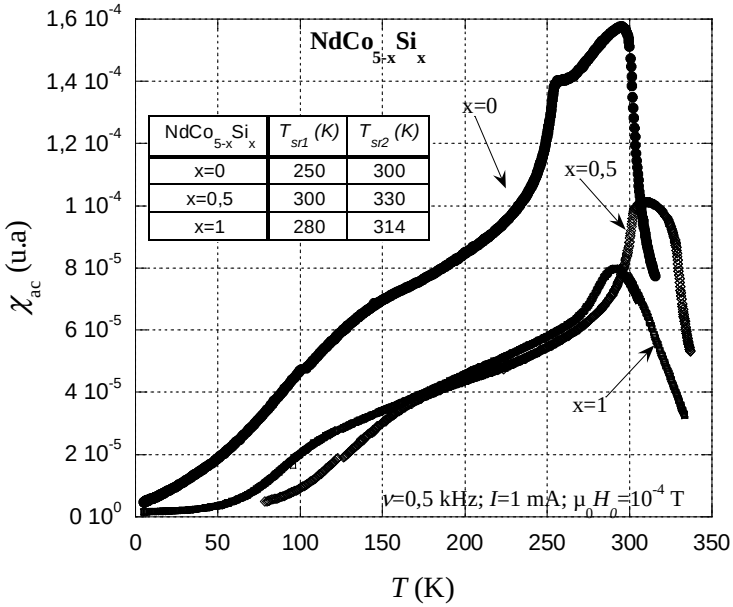
Tableau 4.10 Aimantation spontanée de $NdCo_{5-x}Si_x$, (x=0, 0,5 et 1) à diverses températures. *[ZLO02-1], **[LEM66, BUS69].

composé	Nd^{3+}	$NdCo_5$**	$NdCo_{4,5}Si_{0,5}$*	$NdCo_4Ga$*	$NdCo_4Al$*
μ_R (μ_B)	3,27	2,45(3)	2,6(1)	3,0(1)	3,0(1)

Tableau 4.11 Valeurs du moment magnétique de Nd pour divers composés à 4 K. Données de diffraction de neutrons. * [ZLO02-1], **[LEM66-1].

4.4.3 Anisotropie magnétocristalline du composé $NdCo_{5-x}Si_x$

La compétition entre les anisotropies magnétocristallines de Nd (planaire) et Co (axiale) fait que, dans $NdCo_5$, il apparaît une réorientation spontanée de la direction de facile aimantation (DFA) d'une direction perpendiculaire à l'axe **c** à une direction parallèle à cet axe, avec l'augmentation de la température. La réorientation, qui se fait de façon continue, commence autour de 230 K et se termine autour de 290 K [BAR66, KLE75].



$NdCo_{5-x}Si_x$	T_{sr1} (K)	T_{sr2} (K)
x=0	250	300
x=0,5	300	330
x=1	280	314

Figure 4.28 Mesure de susceptibilité en courant alternatif pour les composés $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1. Les paramètres de mesures (l'intensité et la fréquence du courant et l'amplitude du champ magnétique) sont indiquées.

Des mesures de susceptibilité AC ont été faites sur les composés $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, figure 4.28. Des transitions peuvent être vus dans ces courbes pour tous les composés étudiés. La dérivée $d\chi_{ac}/dT$ calculée pour $NdCo_5$ montre deux extrêmes à T_{sr1} et T_{sr2} (figure 4.28-tabeau inséré). Ces valeurs sont proches des limites de l'intervalle thermique de réorientation de spin qui a lieu dans $NdCo_5$. On conclut donc que la transition observée dans $\chi_{ac}(T)$ de $NdCo_5$ entre 250 K et 300 K est due à la réorientation de spin. Le fait que cette transition soit visible dans $\chi_{ac}(T)$ est dû à la réduction de l'anisotropie magnétocristalline pendant la rotation de spin [BAR66]. La différence entre les limites de l'intervalle thermique de réorientation de spin que nous avons trouvées et les données dans la littérature peut provenir de la façon de préparer l'échantillon.

Les dérivées $d\chi_{ac}/dT$ calculées pour $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, montrent aussi, chacune, deux extrêmes. Les températures auxquelles ils apparaissent sont indiquées dans le tableau inséré dans la figure 4.28-tabeau inséré. En tenant compte de la discussion faite pour $NdCo_5$, on déduit que les transitions observées dans $\chi_{ac}(T)$ de $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 peuvent été

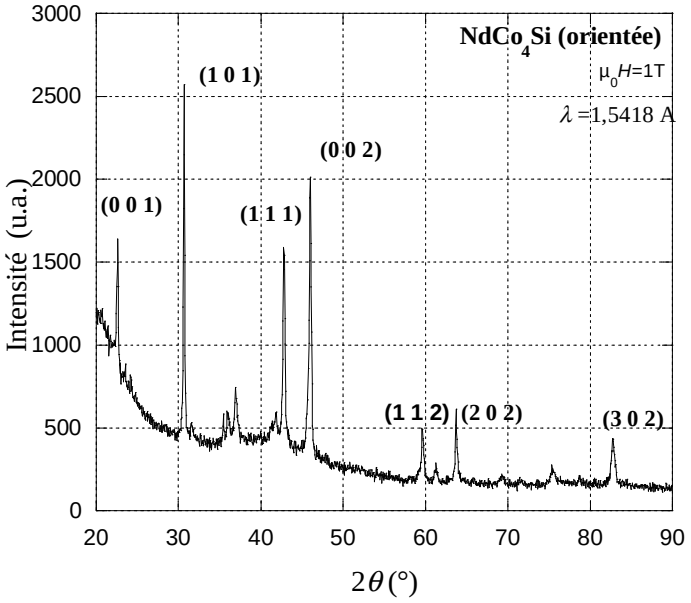


Figure 4.29 Diffractogramme de rayons X sur un échantillon de $NdCo_4Si$ orienté sous champ magnétique à la température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

dues à des processus de réorientation de spin. La diffraction de rayons X sur échantillons orientés sous champ magnétique, à 300 K, montre que l'axe de facile aimantation pour $NdCo_4Si$ n'est pas disposé selon des axes cristallographiques majeurs, figure 4.29[69]. Elle est inclinée. Une situation similaire est trouvée dans $NdCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 300 K, alors que à 2 K la DFA est dans le plan (**a**, **b**) [ZLO02-1] Ces faits sont cohérents avec l'existence d'une transition de spin autour de 300 K. L'existence des deux extrêma dans $d\chi_{ac}/dT$ dans $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 indique l'existence de deux transitions. Il est possible que la situation soit similaire à celle trouvée dans $NdCo_5$: structure magnétique planaire de $T < T_{sr1}$, une structure magnétique conique entre T_{sr1} et T_{sr2} et une structure magnétique axiale à $T > T_{sr2}$. Il faut observer que l'intervalle thermique de l'existence de la structure conique ($\Delta T = T_{sr1} - T_{sr2}$) est diminuée dans les composés avec Si, $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, par rapport à $NdCo_5$.

L'existence des processus de réorientation de spin dans $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 indique des contributions à l'anisotropie magnétocristalline différentes pour Nd et Co. Dans $YCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1[70] le Co a une anisotropie axiale et il est attendu qu'il y ait cette préférence aussi dans $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Donc le Nd a une contribution planaire à l'anisotropie magnétocristalline, comme dans $NdCo_5$ [TAT71, KLE75]. Il est fortement probable qu'il existe trois structures magnétiques pour $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, comme mentionné précédemment. On peut conclure donc que la substitution Si/Co jusqu'à un atome par formule ne modifie pas la préférence d'orientation de μ_{Nd} et μ_{Co}, mais réduit l'intervalle thermique de la réorientation de spin, figure 4.28 –tableau inclus). L'augmentation de la limite inférieure de cet intervalle, T_{sr1}, est cohérente avec la réduction de l'anisotropie axiale de Co, observée dans YCo_4Si[71].

[69] Pour des détails sur la technique et l'interprétation du diffractogramme voir le chapitre 2 sous chapitre 2.2.2
[70] Voir le sous chapitre 4.2.3 et 4.2.6 et [ZLO02-1]
[71] Voir le sous chapitre 4.2.3.

4.4.4 Comportement paramagnétique du composé $NdCo_4Si$

Comme on l'a vu dans le sous chapitre 4.4.1, deux impuretés magnétiques sont identifiées sur la mesure *M*(*T*) lors du refroidissement (figure 4.24). Il n'est pas exclus qu'elles existent dans l'échantillon pendant la mesure en chauffant mais que leur quantité soit faible. L'existence d'une phase magnétique avec une température d'ordre plus petite que celle du composé $NdCo_4Si$, fait que la détermination de θ_{para} et *C* est inexacte, car on ne connaît ni la stœchiométrie de l'impureté ni sa quantité. Donc ni $\mu_{eff\ Co}$ et ni le degré de délocalisation du magnétisme de Co n'ont pas pu être déterminés pour $NdCo_4Si$.

4.5 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $SmCo_{5-x}Si_x$

4.5.1 Température d'ordre magnétique des composés $SmCo_{5-x}Si_x$

Comme pour des autres composés, les températures de Curie des composés $SmCo_{5-x}Si_x$ ont été déterminées à partir des courbes $M^2(T)$, dans l'approximation du champ moléculaire. Les courbes thermomagnétiques enregistrées (figure 4.30) montrent clairement les transitions ordre-désordre et la pureté des échantillons. Les valeurs obtenues sont marquées dans le tableau 4.12. La substitution Si/Co a une importante influence sur la température de Curie, comme dans le cas de tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$.

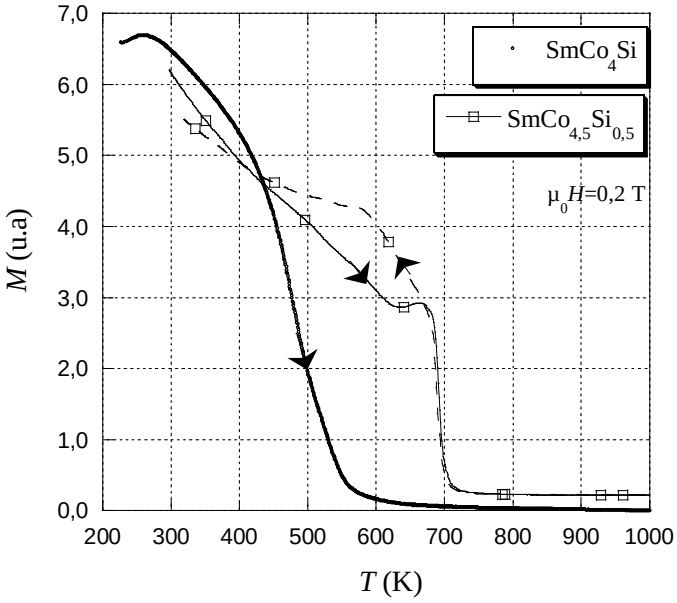


Figure 4.30 Courbes thermomagnétiques des composés $SmCo_{5-x}Si_x$[72].

Composé	$SmCo_4Si$	$SmCo_{4.5}Si_{0.5}$	$SmCo_5$*	$SmCo_4Al$**
T_c (K)	506(5)	696(5)	1020	536

Tableau 4.12 Températures de Curie des composés $SmCo_{5-x}M_x$, *[LEM66], **[KON93].

L'importante différence de T_c entre $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $SmCo_5$ est due essentiellement à la réduction du nombre de voisins magnétiques, car les distances inter sites sont presque identiques dans les deux composés[73]. La valeur de T_c trouvée pour $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ est 20 K plus

[72] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

[73] Voir la discussion faite dans sous chapitre 4.2.1.

grande que celle trouvée pour $YCo_{4,5}Si_{0,5}$. Cette faible différence montre que les interactions d'échange Co-Co ont des valeurs proches dans ces deux composés.

La différence de la température de Curie entre les composés avec x=0,5 et x=1 (ΔT_c =190 K) est plus petite que celle trouvée pour les autres composés. Cette particularité est due au fait que l'échantillon $SmCo_4Si$ n'est pas tout à fait stœchiométrique : il a un petit excès de Si et présente des paires « dumbbell » de Co[74]. La formule exacte est $Sm_{0,7}Co_{3,9}Si_{1,4}$. La quantité de Co contenue dans ce composé est proche de celle rencontrée dans $SmCo_4Si$ stœchiométrique (3,9 atomes de Co/.f.u. et 4 atomes Co /f.u.). Donc le fait que la T_c pour x=1 soit plus grande que la valeur attendue est liée à la disposition des atomes de cobalt dans la structure. Dans les $RCo_{5+\xi}$ l'augmentation de T_c par rapport à RCo_5 est surtout attribuée au nombre plus grand d'atomes de Co. La T_c de $Sm_{0,7}Co_{3,6+0.3}Si_{1,4}$ montre que la disposition des atomes de Co dans la structure a aussi une importante influence sur l'interaction d'échange.

4.5.2 Mesures d'aimantation des composés $SmCo_{5-x}Si_x$

Des mesures d'aimantation ont été faites à plusieurs températures sur des échantillons massifs et en poudre (figure 4.31). Les valeurs d'aimantation spontanée déterminées sur ces composés, en utilisant la loi d'approche à la saturation, équation (4.2) sur des échantillons en poudre, montrent une diminution de ces valeurs avec l'augmentation du taux de substitution (tableau 4.13). Un petit taux de Si (x=0,5) a une influence réduite sur l'aimantation spontanée (diminution jusqu'à 25%, par rapport à $SmCo_5$ –tableau 4.13). Par contre, l'augmentation du taux de substitution (x=1) induit une réduction jusqu'à 54% de l'aimantation spontanée à 4 K. Donc la substitution Si/Co a une influence importante sur M_s mais pas aussi importante que dans le cas de la série homologue $YCo_{5-x}Si_x$ où la diminution est de 30% pour x=0,5 et 64% pour x=1 (sous chapitre 4.2- tableau 4.2). Cette différence est due à la présence de la terre rare magnétique.

Comme tous les composés RCo_5 avec une terre rare légère, $SmCo_5$ a un comportement ferromagnétique à 4 K. Le couplage parallèle de l'aimantation de Sm et Co est le résultat du couplage spin-spin antiparallèle entre Sm et Co et d'un couplage spin-orbite antiparallèle pour l'élément R, avec la dominance du moment orbital (figure 4.32a). Tous les composés RCo_5 avec des terres rares légères gardent le comportement ferromagnétique dans tout le domaine thermique de l'ordre magnétique sauf le $SmCo_5$. Ce composé devient ferrimagnetique à une température plus grande que 350 K [BUR90, BUS03]. Cette situation n'est pas due à un couplage spin–orbite parallèle dans R, comme dans les composés RCo_5 avec terre rare lourde, mais à une diminution importante avec la température de la contribution orbitale (figure 4.32b). Cette situation est générée par le mélange des niveaux fondamentaux avec les multiplets excités pour Sm^{3+}, sous l'influence du champ cristallin et du champ d'échange [BUS74, LEC94]. A part le changement de couplage Sm-Co, ce mélange fait que le moment magnétique de Sm, $\mu_{Sm,}$ est inférieur à celui de Sm^{3+} (tableau 4.14).

[74] Voir chapitre 3.

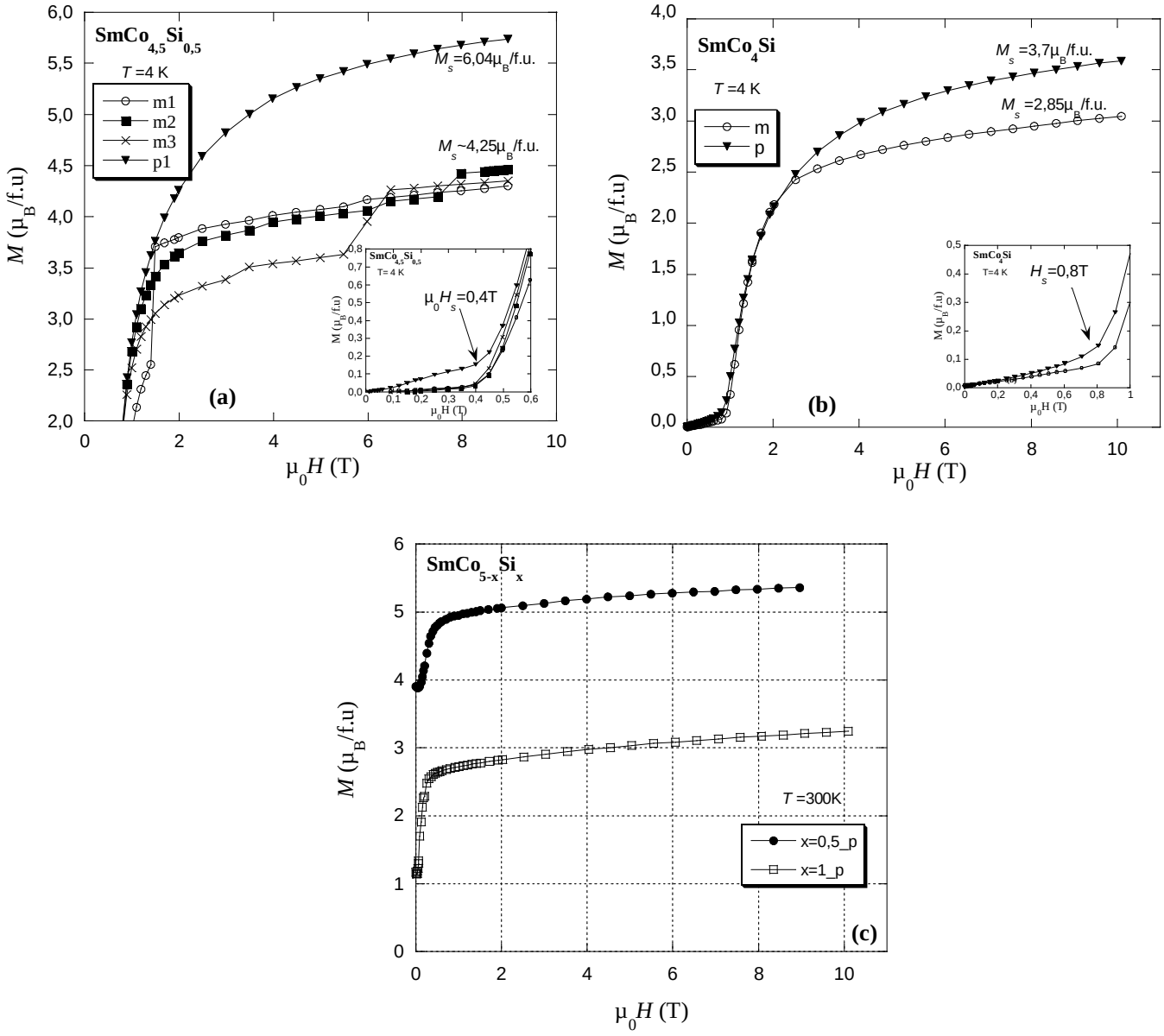


Figure 4.31 Courbes d'aimantation de $SmCo_{5-x}Si_x$ **a)** pour x=0,5 à 4 K; en insert la courbe *M(H)* en champ magnétique faible; **b)** pour x=1 à 4 K; en insert la courbe *M(H)* en champ magnétique faible et **c)** pour x=0,5 et 1 à 300 K. Dans les légendes : m=échantillon massif, p=échantillon en poudre.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $SmCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	M_s (μ_B/f.u.) $SmCo_5$*
4	3,70	6,04	8,11
300	3,05	5,27	7,52

Tableau 4.13 Aimantation spontanée de $SmCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, à 4 K et 300 K. Les valeurs sont obtenues par ajustement les courbes $M(T)$ avec l'équation (4.2). Les mesures sont faites sur des échantillons en poudre, *[TAT71, DEC82].

T (K)	μ_{Sm}^{3+} théorique (μ_B/at.)	μ_{Sm} (μ_B/at.) $SmCo_4Si$	μ_{Sm} (μ_B/at.) $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$	μ_{Sm} (μ_B/at.) $SmCo_5$		μ_{Sm} (μ_B/at.) $SmCo_5$*
4	0,72	0,7	0,24	0,19		0,38

Tableau 4.14 Moments magnétiques de Sm dans $SmCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, à diverses températures. Les moments marqués dans les 3eme 4eme et 5eme colonnes sont calculés en considèrant que les composés sont ferromagnétiques aux températures indiquées ($M_s = M_{Sm} + M_{Co}$) et que l'aimantation du sous réseau de Co est égale a celle trouvée dans $YCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 (tableau 4.2). Les valeurs marquées dans la dernière colonne sont obtenues par diffraction de neutrons, *[GIV79-1].

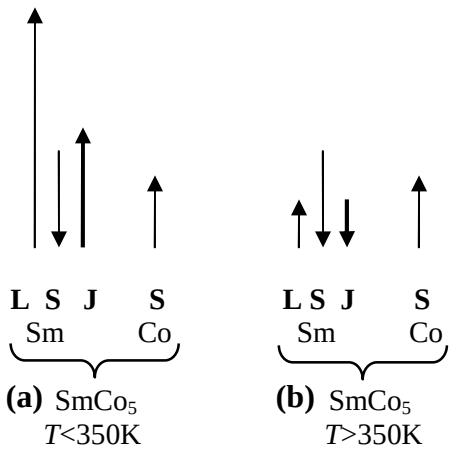


Figure 4.32 Couplages magnétiques dans $SmCo_5$ d'après [GIV79-2].

Dans $SmCo_5$ l'aimantation du sous réseau de Co est presque identique à celle trouvée dans YCo_5.Comme la substitution Si/Co dans $SmCo_5$ est faible, on considère qu'il est raisonnable de présumer que pour les composés $SmCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, aussi $M_{Co}^{SmCo_{5-x}Si_x} = M_{Co}^{YCo_{5-x}Si_x}$. Dans ce contexte, μ_{Sm} a pu être déterminé (tableau 4.14). La différence entre μ_{Sm} calculé à partir des mesures magnétiques et μ_{Sm} déterminé par diffraction de neutrons, pour $SmCo_5$, est due aux valeurs $M_{Co}^{SmCo_5}$ et $M_{Co}^{YCo_5}$ prises de la littérature, mais il est clair que $\mu_{Sm} < \mu_{Sm}^{3+}$. La substitution Si/Co conduit à une augmentation de μ_{Sm} (tableau 4.14-à 4 K), cela pourrait indiquer que la présence de Si induit un plus faible mélange du niveau fondamental avec les niveaux excités. Le moment magnétique de Sm déterminé pour $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 300 K est positif indiquant donc que le composé est encore ferromagnétique. La détermination de μ_{Sm} à 300 K dans $SmCo_4Si$ par cette méthode n'est pas raisonnable, car $M_{Co}^{SmCo_4Si} \neq M_{Co}^{YCo_4Si}$ ($T_c^{SmCo_4Si} = 506$ K et $T_c^{YCo_4Si} = 320$ K, donc l'évolution $M_{Co}(T)$ autour de 300 K est probablement différente) .

La mesure thermomagnétique faite en champ faible sur $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ en montant et descendant la température montre une seule transition magnétique à 696(5) K, ce qui indique

que ce composé est stable à T<900 K[75]. Pourtant les deux enregistrements ne sont pas identiques, comme il peut être vu dans la figure 4.30. Plusieurs mesures *M(T)* faites sur le même échantillon ou sur d'autres échantillons massifs présentent une différence entre la mesure en chauffant et celle en refroidissant. Le fait que l'aimantation soit plus grande sur la courbe au refroidissement que sur la courbe en chauffant, juste en dessous de la transition ordre désordre magnétique peut provenir du fait que la mise en ordre magnétique est aidée par le champ externe pendant l'enregistrement $M(T)$ en refroidissant. Les courbes $M(T)$ enregistrées en chauffant présentent des minima locaux entre 600 K et 638 K. Après ces minima, l'aimantation augmente légèrement avant la chute correspondant à la transition ordre-désordre magnétique. L'origine de ce phénomène d'augmentation de $M(T)$ avant la transition ordre-désordre est difficile à préciser.

4.5.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $SmCo_{5-x}Si_x$

Le composé $SmCo_5$ a une anisotropie magnétocristalline axiale géante, $\mu_0 H_a$=60 T [FRA87, GIV91]. Le sous réseau de Co a une importante anisotropie axiale $\mu_0 H_a$~20 T dans YCo_5 [ALA81, DEP76, PAR88]), mais la grande anisotropie de $SmCo_5$ vient aussi de l'ion Sm^{3+}. Cette importante anisotropie magnétocristalline de Sm vient du mélange du multiplet fondamental avec les multiplets excités, sous l'influence du champ cristallin et du champ moléculaire [BUS74, LEC94]. La direction de facile aimantation est selon l'axe cristallographique **c** [TAT71].

La diffraction de rayons X effectuée sur un échantillon orienté en champ magnétique indique que la direction de facile aimantation de $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ est aussi selon **c** à 300 K (figure 4.33). Donc la substitution Si/Co dans $SmCo_5$ ne modifie pas la préférence axiale de l'orientation des moments magnétiques.

Les mesures $M(H)$ faites à 4 K sur des échantillons en poudre indiquent des aimantations spontanées plus grandes que celle obtenue des mesures faites sur échantillons massifs, quel que soit le taux de substitution (figures 4.31 a et b). Les courbes n'arrivent pas à saturation même en champ de 10 T et de plus on observe un démarrage difficile du processus d'aimantation à champ faible. Ces particularités indiquent que les composés $SmCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 ont une anisotropie magnétocristalline importante.

Les courbes $M(H)$ enregistrées sur des échantillons massifs différents de $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ présentent des discontinuités (figure 4.31 a). Ces discontinuités sont dues à la fragmentation de l'échantillon massif pendant le processus d'aimantation. Ce phénomène indique l'apparition de tensions dans l'échantillon pendant le processus d'aimantation, ce qui suggère une magnétostriction importante dans $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$. La variation du champ magnétique auquel la fragmentation apparaît et le nombre varié des fragments produits indiquent que cela dépend de l'échantillon. L'orientation différente des cristallites, des défauts cristallins et des impuretés sans un caractère systématique, présents dans l'échantillon peuvent être la cause de cette variation.

[75] Voir la discussion faite dans sous chapitre 3.2.

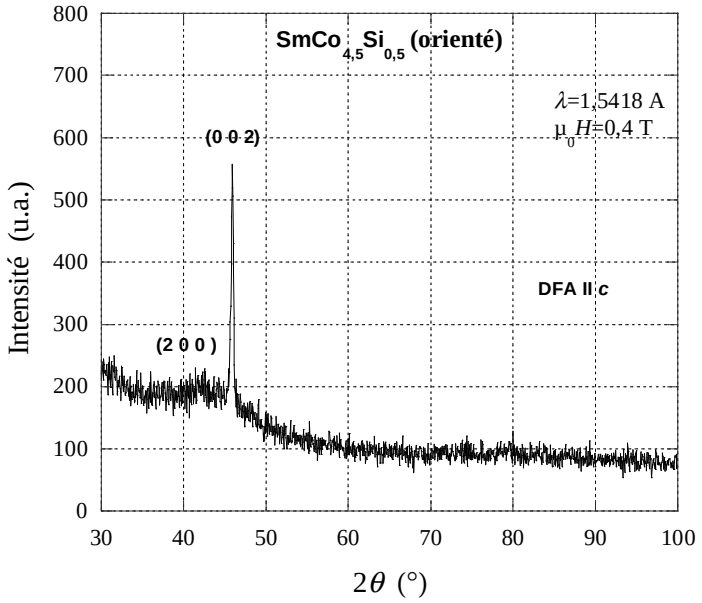


Figure 4.33 Diffractogramme de rayons X sur un échantillon de $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$ orienté sous champ magnétique à la température ambiante.

4.5.4 Coercitivité dans les composés $SmCo_{5-x}Si_x$

Les courbes de première aimantation des composés $SmCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 faites à 4 K (figures 4.31 a et b) présentent deux régimes de croissance en fonction de l'intensité du champ appliqué : pour $H<H_s$, l'aimantation ne varie pas beaucoup, mais une fois dépassée la valeur H_s l'aimantation augmente fortement avec le champ appliqué. Ce type d'évolution est caractéristique d'un mécanisme d'ancrage des parois de Bloch. Donc, dans $SmCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, le mécanisme dominant la coercitivité est l'ancrage des parois. Dans $SmCo_5$ la coercitivité est contrôlée par la nucléation [BEC73, BEC76], donc la substitution Si/Co dans ce composé modifie le mécanisme dominant la coercitivité. Dans le cas de la coercivité contrôlée par nucléation, il suffit d'un domaine nucléé pour que les parois de Bloch se propagent à travers tout l'échantillon, tandis que dans le cas de la coercivité contrôlée par l'ancrage, les parois sont piégées sur des défauts, impuretés, par de tensions. Il faut un certain champ externe pour dé-piéger les parois et permettre leur propagation. Il existe deux mécanismes d'ancrage « intrinsèque » (parois de domaines étroites[76]) et « extrinsèque » (ancrage par des défauts, tensions…..)[COE96]. Dans la série $SmCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 le champ seuil (H_s) augmente avec l'augmentation du taux de substitution (figure 4.31 a et b insert). Dans le cas de $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$, à 4 K, le camp seuil est inférieur au champ coercitif (figure 4.34), ce qui indique que les parois de domains ne sont pas étroites [BAR71]. Donc l'énergie d'anisotropie et celle d'échange n'ont pas le même ordre de grandeur dans ce composé. La largeur d'une paroi de Bloch est dépendante du coefficient d'échange (A_{ech}) et

[76] Parois de domaine étroite = parois de domaine avec une largeur d'ordre du paramètre de réseau ; condition d'apparition : énergie d'anisotropie et d'échange comparable [BAR71, BAR73].

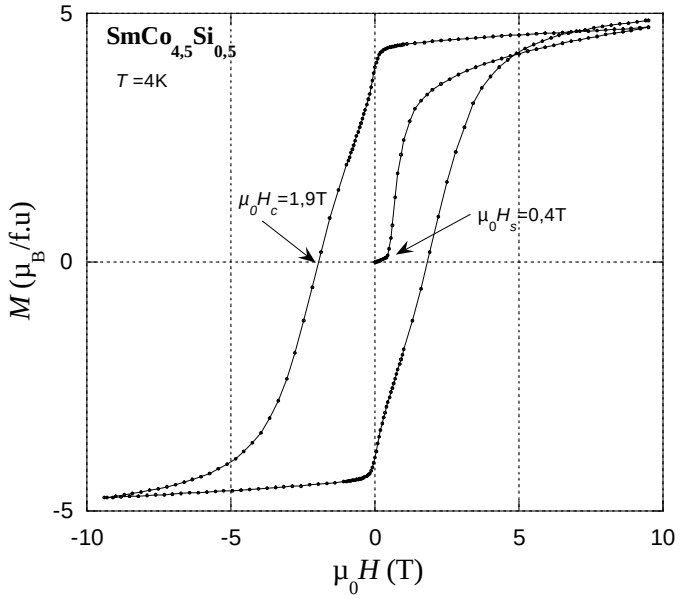


Figure 4.34 Cycle d'hystérésis du composé $SmCo_{4,5}Si_{0,5}$, à 4 K (échantillon sous forme de poudre tassée).

du coefficient d'anisotropie (K) selon : $\delta = \pi\sqrt{A_{ech}/K_1}$ [BAR71, BUS03]. Les deux valeurs sont affectées par la substitution Si/Co dans $SmCo_5$[77]. On croit que la réduction de A_{ech} est plus importante que la réduction de K, donc on attend des parois plus larges dans $SmCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 que dans $SmCo_5$ (δ= 37 Å [COE96]).

Un comportement semblable à celui observé dans $SmCo_{5-x}Si_x$ est rapporté pour les composés $Sm(CoCu)_5$ [UEH75]. Dans ces composés, le mécanisme d'ancrage est plutôt intrinsèque, donc les parois de domaine sont étroites [LEC97].

[77] L'anisotropie du sous réseau de Co et l'interaction d'échange Co-Co diminuent avec la substitution (voir sous chapitre 4.2).

4.6 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $GdCo_{5-x}Si_x$

4.6.1 Température d'ordre magnétique des composés $GdCo_{5-x}Si_x$

La température de Curie des composés $GdCo_{5-x}Si_x$ a été déterminée par des mesures thermomagnétiques, figure 4.35. L'évaluation de T_c est faite à partir des courbes $M^2(T)$ dans l'approximation du champ moléculaire. Pour l'échantillon $GdCo_4Si$, la température de Curie déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $GdCo_4Si$. La T_c déterminée de la courbe en refroidissant est attribuée à $GdCo_{4,18}Si_{0,82}$[78]. La détermination de la stœchiométrie pour la phase intermédiaire est faite en tenant compte du fait que la dépendance $T_c(x)$ est linéaire (figure 4.36). Les valeurs de T_c obtenues pour $GdCo_{5-x}Si_x$ sont marquées dans le tableau 4.15.

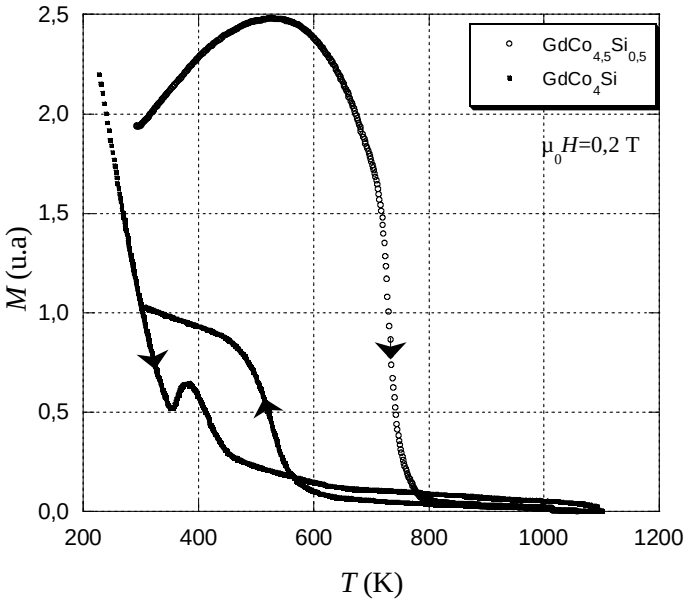


Figure 4.35 Courbes thermomagnétiques des composés $GdCo_{5-x}Si_x$[79].

Compose	$GdCo_4Si$	$GdCo_{4,18}Si_{0,82}$	$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	$GdCo_5$*	$GdCo_4Ga$**	$GdCo_4Al$**
T_c (K)	431(5)	547	741(5)	1013	500	545
ΔT_c (K)	110	~77▪	77	35		

Tableau 4.15 Températures de Curie des composés $GdCo_{5-x}Si_x$. ΔT_c représente la différence entre les T_c des $GdCo_{5-x}Si_x$, et des composés homologues $YCo_{5-x}Si_x$. La valeur marquée avec "▪" est approximative car, pour le composé homologue avec Y, x= 0,78, *[OKA73], **[ZLO02-1].

[78] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.2.

[79] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

La substitution Si/Co induit une réduction significative de T_c. Les réductions de 26% pour x=0,5, de 46% pour x=0,82 et de 57% pour x=1, indiquent que dans le cas des composés avec Gd aussi les interactions d'échange diminuent avec le taux de substitution.

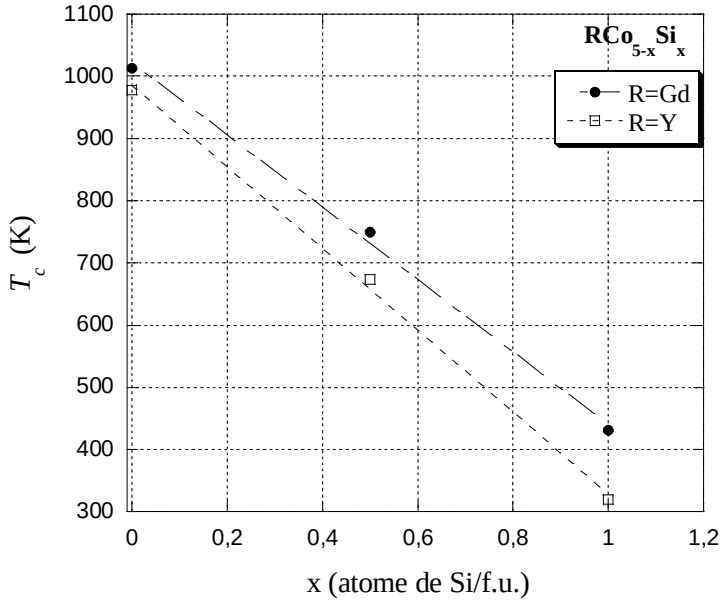


Figure 4.36 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Gd. Chaque dépendance $T_c(x)$ peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

Le tableau 4.15 montre que la présence de Gd a une influence importante sur la température de Curie, car la différence entre les T_c des composés homologues $GdCo_{5-x}Si_x$ et $YCo_{5-x}Si_x$ est toujours positive ($\Delta T_c > 0$), tableau 4.15 et figure 4.36. En tenant compte du fait que le nombre de voisins est le même dans des composés homologues et que l'intégrale d'échange Co-Co ne varie pas significativement entre les composés homologues (la distance Co-Co est presque la même dans des composés homologues figure 4.37), on peut dire que la différence ΔT_c représente la contribution de l'interaction Gd-Co à la température d'ordre. L'augmentation de cette différence avec l'augmentation du taux de Si s'explique par le fait que l'interaction d'échange Co-Co, qui est en fait responsable de la température de Curie dans RCo_5, diminue avec la substitution Si/Co[80], donc l'effet de Gd est plus visible dans le cas où la substitution est plus grande. Cet effet n'est pas inattendu si on tient compte que un phénomène similaire est observé dans les composés binaires Gd-Co avec une faible teneur en Co: $GdCo_3$ et $GdCo_2$ [FRA87, BUR72].

[80] Par réduction du nombre d'atomes de Co, réduction du moment magnétique moyen de Co.

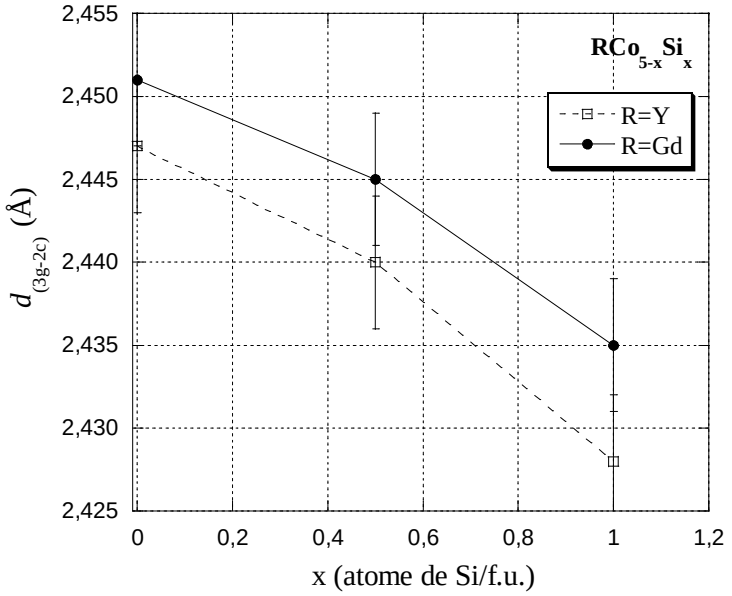


Figure 4.37 Distances entre les atomes de Co magnétiques premiers voisins dans $RCo_{5-x}Si_x$, R=Gd et Y à 300 K (Les distances inter sites sont calculées en utilisant les données du tableau 3.5 et les formules présentées dans le tableau 1.1).

4.6.2. Mesures d'aimantation des composés $GdCo_{5-x}Si_x$

Le couplage magnétique entre le sous-réseau de Gd et celui de Co est antiparallèle, ce qui fait que le composé $GdCo_5$ à un comportement ferrimagnétique [LEM66-1]. Les composés $GdCo_{5-x}Si_x$ ont aussi ce type de comportement magnétique, de plus des points de compensation des sous réseaux magnétiques, $T_{comp,}$ sont observés à 174(5) K pour $GdCo_{4,5}Si_{0,5}$ et à 325 K pour $GdCo_4Si$, figure 4.38 a et b. Comme l'aimantation du sous-réseau de Gd diminue plus vite avec l'augmentation de la température que celui de Co, l'existence de T_{comp} montre qu'à une température plus petite que celle de compensation le sous-réseau de Gd est dominant ($M_{Gd}>M_{Co}$). A une température plus grande que celle de T_{comp}, c'est l'inverse ($M_{Gd}<M_{Co}$). Ce comportement est différent de celui rencontré dans $GdCo_5$ où le sous-réseau de Co est dominant dans tout le domaine d'ordre [FRA93]. L'apparition de point de compensation dans $GdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 et l'augmentation de T_{comp} avec le taux de substitution est cohérente avec la diminution de l'aimantation du sous réseau de Co, due à la substitution du cobalt par le silicium[81]. La compensation peut être considérée comme totale, car $M(T_{comp})$ est 0,003μ_B/f.u. pour x=0,5 et 0,016μ_B/f.u. pour x=1, dans un champ de $\mu_0 H$=0,1T. Il faut préciser que selon le type d'échantillon utilisé, l'amplitude et l'orientation du champ de mesure on peut avoir $M(T_{comp})\neq 0$. Ce fait indique une non colinéarité entre les sous réseaux magnétiques, mais cette non colinéarité est rarement une propriété intrinsèque du composé comme dans $HoCo_5$ [DEC82], mais dans la plupart des cas, elle est induite par le champ magnétique externe (ex. $GdCo_4Al$ [THA96-1]).

[81] Voir le sous chapitre 4.2.2.

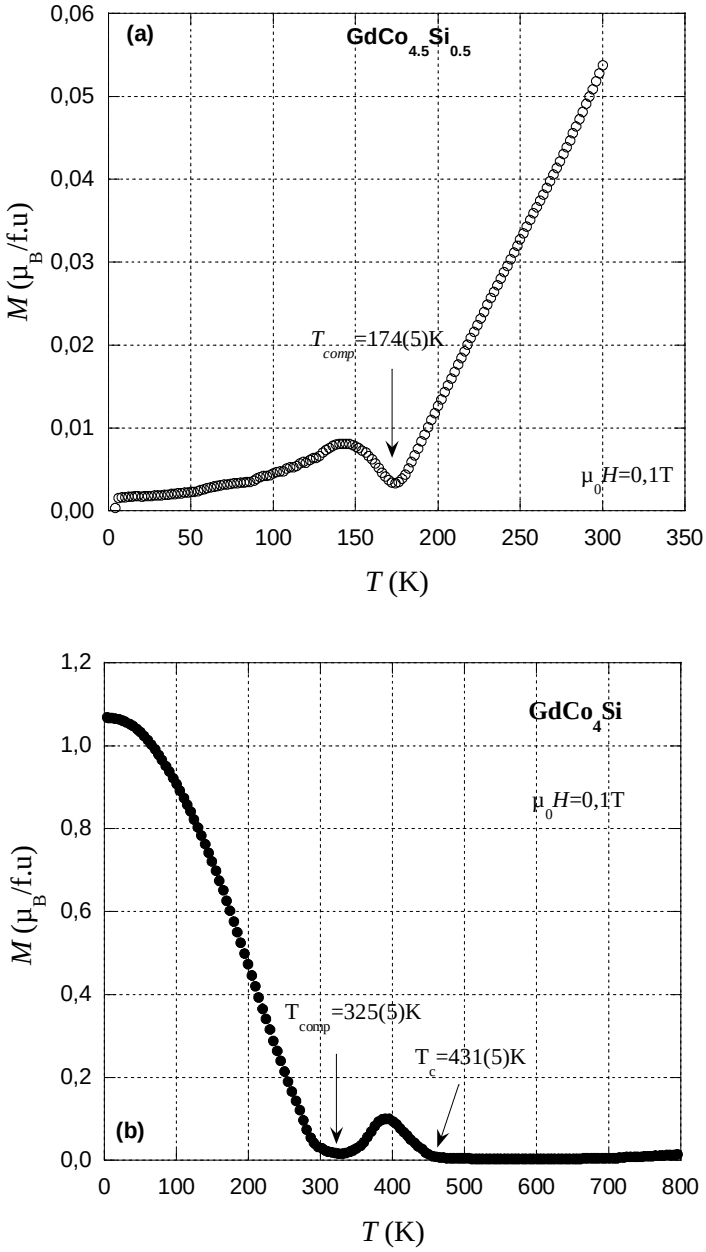


Figure 4.38 Evolution thermique de l'aimantation pour $GdCo_{5-x}Si_x$, **a)** x=0,5 et **b)** x=1.

Composé	$GdCo_4Si$	$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	$GdCo_5$	$GdCo_4Ga$†	$GdCo_4Al$†
T_{comp} (K)	325(5)	174(5)	-	~300	~300

Tableau 4.16 Températures de compensation des composés $GdCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga. †[ZLO02-1].

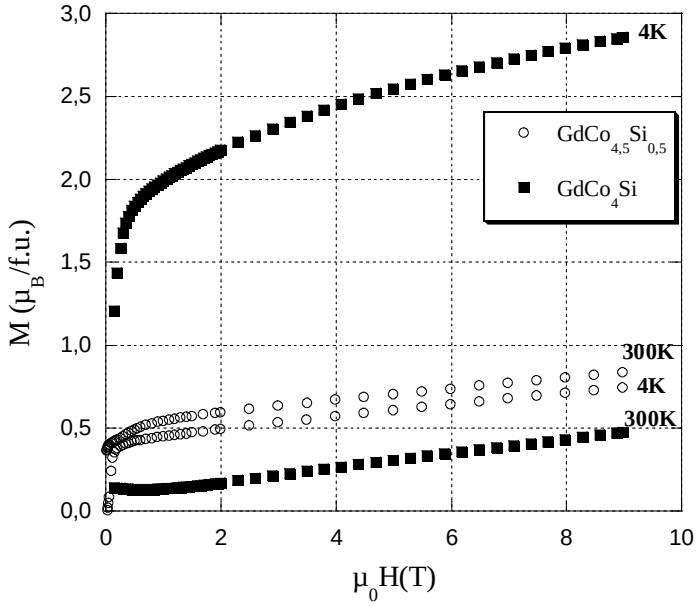


Figure 4.39 Courbes d'aimantation de $GdCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, aux températures indiquées.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $GdCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	M_s (μ_B/f.u.) $GdCo_5$*
4	2,81	0,4	1,57
300	0,1	0,52	2,31

Tableau 4.17 Aimantation spontanée de $GdCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 à diverses températures, *[DEC82].

Quelques courbes d'aimantation des composés $GdCo_{5-x}Si_x$ sont présentées dans la figure 4.39. A partir de ces courbes, les valeurs d'aimantation spontanée sont déduites en utilisant la loi d'approche à la saturation correspondant à l'équation (4.1) et pour 4 K et 300 K elles sont données dans le tableau 4.17. Si on tient compte que, à 4 K, dans $GdCo_5$ $M_{Co}>M_{Gd}$ pendant que dans $GdCo_{4,5}Si_{0,5}$ $M_{Co}<M_{Gd}$ on peut dire qu'il existe un taux de substitution ξ, $0<\xi<0,5$, pour lequel le composé $GdCo_{5-\xi}Si_\xi$ a une compensation totale à 0 K.

Dans $GdCo_5$, le moment magnétique de Gd est déterminé seulement par le spin car le moment cinétique orbital de Gd est nul ($L_{Gd}=0$). Comme L=0, l'influence du voisinage sur μ_{Gd} est réduite. Dans ce contexte, on a déterminé $<\mu_{Co}>$ dans $GdCo_{5-x}Si_x$ en considérant que $\mu_{Gd}=\mu_{Gd}^{3+}=7\mu_B$ /atome. Les valeurs obtenues sont marquées dans le tableau 4.18. On observe une nette influence de la présence de Si sur le moment magnétique atomique de Co, mais pas aussi importante que celle observée dans la série $YCo_{5-x}Si_x$[82] (diminution de 38% et 54% respectivement entre x=0 et x=1). De plus, les moments magnétiques de Co sont plus grands dans $GdCo_{5-x}Si_x$ que dans $YCo_{5-x}Si_x$ (figure 4.40). Cette différence est due à la présence d'ion magnétique de Gd. Comme précisé avant, une contribution importante de l'interaction d'échange Gd-Co au champ moléculaire est suspectée, contribution qui a une influence

[82] Voir le sous chapitre 4.2.2.

composé	$GdCo_4Si$	$GdCo_{4,5}Si_{0,5}$	$Gd\ Co_5$*
$<\mu_{Co}>$ (μ_B)	1,05	1,46	1,71

Tableau 4.18 Moment magnétique de Co, à 4 K, dans les composés $GdCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1. Les résultats sont obtenus à partir des mesures d'aimantation. Pour $GdCo_{4,5}Si_{0,5}$ la $M_{Co}<M_R$. *[DEC82].

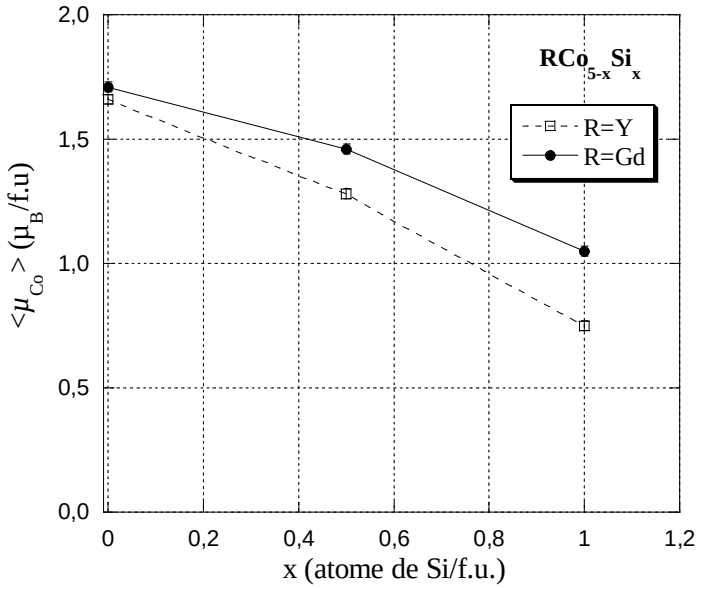


Figure 4.40 Comparaison entre l'évolution du moment magnétique moyen de Co avec la substitution Si/Co dans $GdCo_{5-x}Si_x$ et $YCo_{5-x}Si_x$ à 4 K.

significative sur le splitting de la bande 3d à mesure que l'interaction d'échange Co-Co diminue à cause de la présence progressive de Si. L'influence du Gd sur le moment magnétique de Co a été clairement démontrée dans l'étude de $Gd_xY_{1-x}Co_4Si$ [BUR97]. Un phénomène similaire d'augmentation de μ_{Co} a été observé dans des composés binaires Gd-Co avec une pourcentage de Co réduit : $GdCo_3$ et $GdCo_2$ [FRA87].

4.6.4 Anisotropie magnétocristalline des composés $GdCo_{5-x}Si_x$

L'importante anisotropie de RCo_5 vient du couplage spin orbite au niveau de la terre rare (R). $GdCo_5$ a, lui aussi, une anisotropie importante [VEL68], mais elle ne provient pas du couplage spin orbite (L_{Gd}=0). Elle est donnée par l'anisotropie magnétocristalline du sous réseau de Co [83] et par l'anisotropie de l'échange Co-Gd [BAL86, BAL87, RAD92]. L'anisotropie est axiale, les moments magnétiques de Co et Gd étant orientés selon l'axe cristallographique **c** [HUB60, OKA73, TIE91].

Dans le cas des composés $GdCo_{5-x}Si_x$, x= 0,5 et 1, les mesures de rayons X faites sur des échantillons orientés à 300 K sous un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon, montrent que les plans disposés parallèlement à la surface de l'échantillon sont de type (00l) dans les deux cas étudiés (figure 4.41). Comme la direction de facile aimantation (DFA) est perpendiculaire à la surface (préparation), on conclut qu'elle est parallèle à la direction cristallographique **c**. Donc à 300 K les composés $GdCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $GdCo_4Si$ sont caractérisés par une anisotropie magnétique uni axiale.

Comme dans $GdCo_5$ l'anisotropie des composés $GdCo_{5-x}Si_x$, x= 0,5 et 1 semble être importante car les courbes d'aimantations n'arrivent pas à saturation même en champ magnétique de 9 T (figure 4.39).

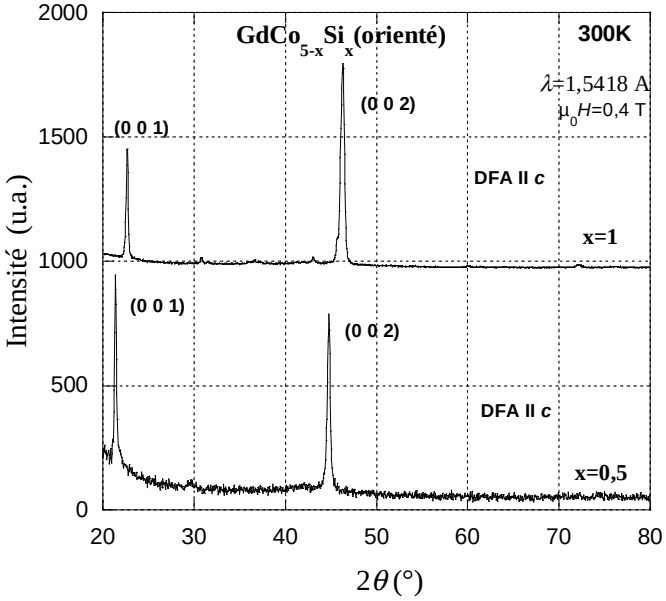


Figure 4.41 Diffractogrammes de rayons X sur $GdCo_{5-x}Si_x$ orientés sous champ magnétique à la température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

[83] Voir le sous chapitre 4.2.3.

4.7 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $TbCo_{5-x}Si_x$

4.7.1 Température d'ordre magnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$

La température de Curie a été déterminée de la variation $M^2(T)$ en accord avec la l'approximation du champ moléculaire. Pour l'échantillon $TbCo_4Si$, la température de Curie, T_c, déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $TbCo_4Si$ (figure 4.42). La température T_c déterminée de la courbe en refroidissant est attribuée à $TbCo_{4.18}Si_{0.82}$[84]. Comme mentionné pour les autres composés, la détermination de la stœchiométrie pour la phase intermédiaire est faite en tenant compte du fait que la dépendance $T_c(x)$ est linéaire (figure 4.43). Les valeurs de T_c déterminées, marquées dans le tableau 4.19, montrent une importante diminution de la température d'ordre magnétique par rapport à $TbCo_5$. Donc dans $TbCo_{5-x}Si_x$, l'interaction d'échange majoritaire Co-Co diminue avec la substitution Si/Co. On observe une différence $\Delta T_c = T_c^{TbCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x} > 0$ (figure 4.43). La situation est similaire à celle trouvée dans les composés avec Gd[85] et elle a la même origine. Mais l'effet de Tb sur le champ d'échange Co-Co n'est pas aussi prononcé que celle de Gd : $\left(T_c^{TbCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x}\right) < \left(T_c^{GdCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x}\right)$.

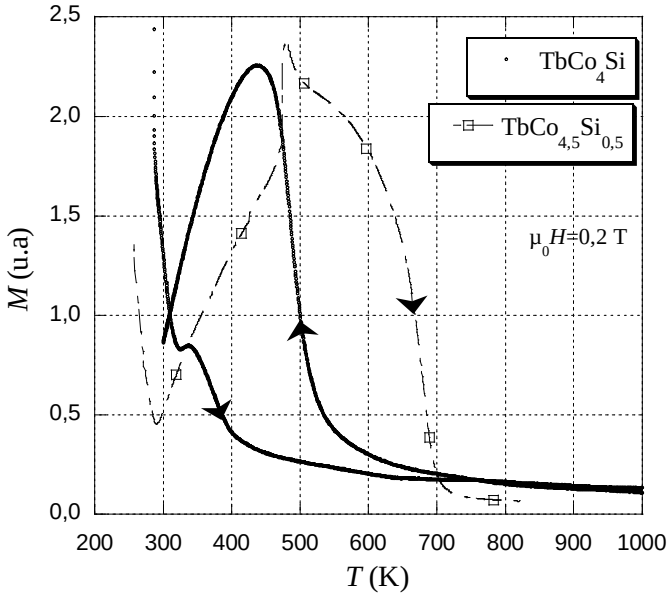


Figure 4.42 Courbes thermo-magnétiques des composés $TbCo_{5-x}Si_x$[86].

[84] Voire chapitre 3, sous chapitre 3.2.
[85] Sous chapitre 4.6.
[86] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

Composé	$TbCo_4Si$	$TbCo_{4,18}Si_{0,82}$	$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	$TbCo_5$*	$TbCo_4Ga$†	$TbCo_4Al$†
T_c (K)	385(5)	504(5)	688(5)	980	493	505

Tableau 4.19 Températures de Curie des composés $TbCo_{5-x}M_x$, M=Si; Al et Ga, *[LEM66], †[ZLO02-3].

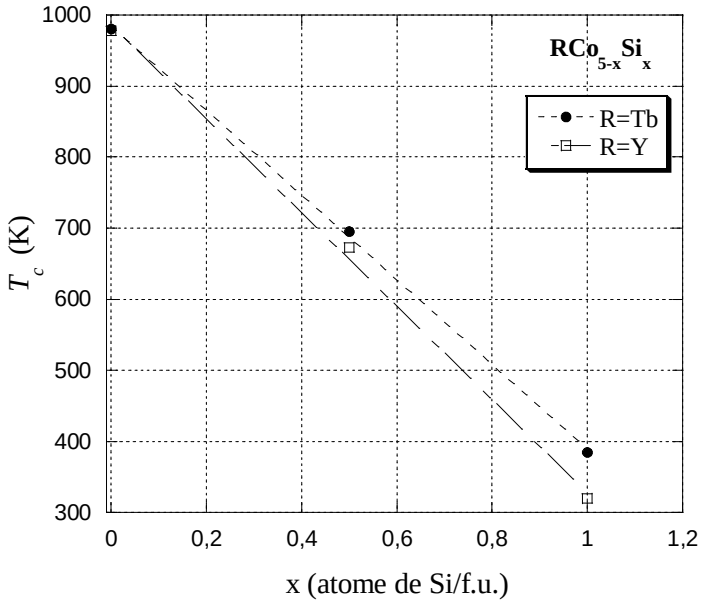


Figure 4.43 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Tb. Chaque dépendance T_c(x) peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

Comme vu pour les autres composés présentés, l'effet de la substitution Si/Co sur T_c est plus important que l'effet de la substitution avec Al et Ga, car dans ce cas là les températures trouvées sont entre 70 K et 120 K plus grandes que celle trouvée pour le composé homologue avec Si (tableau 4.19). Comme était discuté auparavant[87], cette différence est due à des intégrales d'échanges Co-Co et probablement aux spins des Co différents dans des composés $TbCo_4M$ homologues.

4.7.2 Mesures d'aimantation des composés $TbCo_{5-x}Si_x$

Les dépendances thermiques de l'aimantation des composés $TbCo_{5-x}Si_x$ indiquent l'existence de températures de compensation (figure 4.42 et 4.44, tableau 4.20). Donc les composés $TbCo_{5-x}Si_x$ sont ferrimagnétiques et la variation thermique de l'aimantation des sous réseau de Tb et celle de Co sont différentes dans les composés étudiés. Un comportement similaire a été trouvé dans $TbCo_5$ [NES62, DEC82, ERM85]. Dans ce composé les interactions d'échange Tb-Tb et Tb-Co sont nettement moins fortes que les interactions d'échange Co-Co [LEM66]. En conséquence l'augmentation de la température va avoir un effet plus important sur la diminution de l'aimantation du sous-réseau du terbium que sur celui du cobalt. Dans $TbCo_{5-x}Si_x$ l'interaction d'échange Co-Co est encore forte (T_c est

[87] Sous chapitre 4.2.1.

importante) et donc on peut présumer que à $T > T_{comp}$ l'aimantation du sous-réseau de cobalt est plus grande que celle de la terre rare, pendant que à $T < T_{comp}$ la situation est renversée, c'est le M_{Tb} qui domine. Comme nous le verrons plus loin, cette supposition a été validée par diffraction des neutrons[88]. La compensation est totale dans les deux composés ($M(T_{comp})$ est 0,06μ_B/f.u. dans un champ de $\mu_0 H$=0,1 T). La température de compensation trouvée pour $TbCo_{5-x}Si_x$ augmente avec la substitution par rapport à $TbCo_5$ (tableau 4.20). Cette augmentation est cohérente avec l'affaiblissement de l'aimantation du sous-réseau de cobalt (M_{Co}) induit par la substitution de Si à la place de Co comme observé dans les composés $YCo_{5-x}Si_x$. La substitution Al/Co ou Ga/Co dans $TbCo_5$ a un effet similaire (tableau 4.20). La différence ΔT_{comp} de 20 K - 30 K entre $TbCo_4Si$ et $TbCo_4Ga/Al$ indique une variation thermique des aimantations $M_{Co}(T)$ et $M_{Tb}(T)$ différentes dans ces composés. Cette différence d'évolution de $M_{Co}(T)$ est tout à fait évidente si on compare la position de T_{comp} par rapport à la température d'ordre magnétique (tableau 4.19 et 4.20). Dans le cas de $TbCo_4Si$, la compensation est proche de T_c (écart de 65 K), tandis que dans $TbCo_4Ga/Al$ elle est à ~150 K plus basse que T_c.

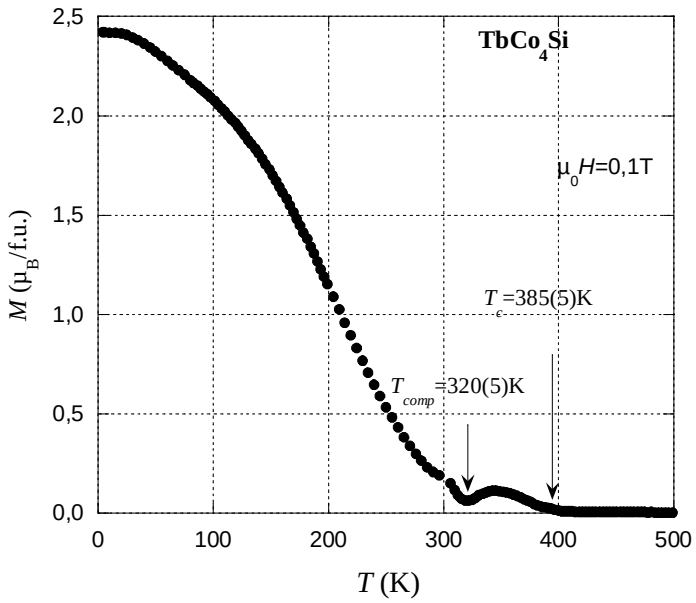


Figure 4.44 Evolution thermique de l'aimantation du composé $TbCo_4Si$.

Composé	$TbCo_4Si$	$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$	$TbCo_5$*	$TbCo_4Ga$†	$TbCo_4Al$†
T_{comp} (K)	320(5)	290(5)	~110	340	350

Tableau 4.20 Températures de compensation des composés $TbCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga. Le phénomène de compensation dans $TbCo_4Si$ est mieux visible dans *M(T)* à 0,1 T, donc la valeur est prise de là. Pour $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$,T_{comp} est déterminée de *M(T)* à 0,2 T. *[DEC82], † [ZLO02-1].

[88] Sous chapitre 4.7.5.

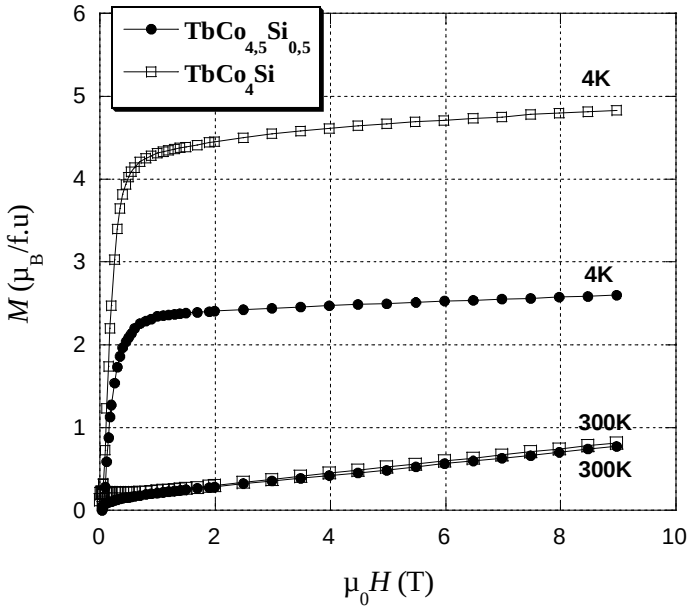


Figure 4.45 Courbes d'aimantation de $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, aux températures indiquées.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $TbCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $TbCo_{4.5}Si_{0.5}$	M_s (μ_B/f.u.) $TbCo_5$*
4	4,45	2,39	0,51
100	3,25	1,97	≈0
200	1,48	0,94	
300	0,16	0,15	1,76

Tableau 4.21 Aimantation spontanée de $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, à diverses températures, *[DEC82].

composé	$TbCo_4Si$	$TbCo_{4.5}Si_{0.5}$	$TbCo_5$*	$TbCo_4Ga$†	$TbCo_4Al$†
$<\mu_{Co}>$ (μ_B)	1,14	1,48	1,69	1,25	1,23

Tableau 4.22 Valeurs du moment magnétique de Co dans $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, déduit de M_s à 4 K. Les valeurs pour $TbCo_4M$, M=Ga et Al ont aussi été calculées, pour comparaison, en utilisant les valeurs de M_s indiquées dans la bibliographie à partir des mesures d'aimantation, *[DEC82], † [ZLO02-3].

L'aimantation spontanée a été déterminée à plusieurs températures en ajustant les courbes *M(H)* enregistrées (figure 4.45) avec l'équation (4.2). A 4 K, l'aimantation spontanée augmente avec le taux de substitution en silicium, tableau 4.21. Comme à 4 K, l'aimantation spontanée du composé est la différence entre l'aimantation du sous–réseau de Tb et celui de Co, M_s=(M_{Tb}-M_{Co}), les valeurs de M_s témoignent aussi de la diminution de l'aimantation du sous–réseau de Co (M_{Co}) quand la quantité de Si augmente. Donc il résulte que M_{Co} diminue beaucoup dans l'hypothèse que M_{Tb} n'est pas très influencée par la substitution. Les valeurs de M_s à 4 K pour les composés $TbCo_4Al$ et $TbCo_4Ga$ [ZLO02-1] sont un peu plus petites que

celle pour $TbCo_4Si$, ce qui montre que la substitution de Co par Si a une influence plus grande sur le comportement magnétique de Co.

Les moments magnétiques atomiques moyens du cobalt ($<\mu_{Co}>$) pour $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, ont été calculés en considérant que $\mu_{Tb}= 9\mu_B$ comme dans l'ion Tb^{3+}. La dépendance $\mu_{Co}(x)$ est très visible, tableau 4.22. Les valeurs de $<\mu_{Co}>$ dans $TbCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, sont plus grandes que celles rencontrées dans les composés homologues $YCo_{5-x}Si_x$. Cela montre qu'il existe une influence de la présence de Tb sur le moment magnétique de Co. Cette différence est de plus en plus forte lorsque la quantité de Si augmente, situation rencontrée aussi dans $GdCo_{5-x}Si_x$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la contribution de Tb au champ d'échange est de plus en plus marquée quand la forte contribution du métal 3d, le cobalt, diminue[89].

4.7.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $TbCo_{5-x}Si_x$

Les diffractogrammes de rayons X sur des échantillons $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, orientés sous champ magnétique montrent que les plans parallèles à la surface de l'échantillon sont de type (h 0 0) et (h k 0), figure 4.46, donc à 300 K la direction de facile aimantation (DFA) est perpendiculaire à l'axe cristallographique **c**. La direction exacte de DFA, dans le plan (**a**, **b**), est difficile à établir seulement d'après ces mesures à cause de l'ambiguïté induite par la superposition des pics de diffraction. Les mesures neutroniques faites sur ces composés indiquent que la DFA est selon l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$ à 300 K[90].

Dans $TbCo_5$ il y a une compétition entre l'anisotrope planaire du sous réseau de Tb et l'anisotropie axiale du sous réseau de Co. L'anisotropie de Tb domine à basse température, tandis que celle de Co domine à haute température, ce qui fait que à basse température l'aimantation est située dans le plan (**a**, **b**) et à haute température l'aimantation est parallèle à l'axe **c**. La transition d'une structure planaire à une structure axiale a lieu entre 390 K et 410 K [ERM76], via une structure conique [LEM67, OKA73, ERM76]. Cette transition de la structure magnétique est accompagnée d'une augmentation de l'aimantation mesurée en champ faible [BAR66-1, LEM66-1, YER80-1, LU81]. Ce phénomène a été observé dans la courbe thermomagnétique de $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ (figure 4.42). La diffraction neutronique sur ce composé montre l'existence d'une réorientation de spin dans l'intervalle duquel apparaît le saut dans $M(T)$. Ce saut peut être lié à la modification du module des moments magnétiques pendant la réorientation et/ou à une diminution de l'anisotropie pendant la réorientation. Les résultats des affinements indiquent une transition d'une structure planaire, $\theta_{DFA} = 90°$, à une structure axiale[91]. La réorientation de spin a lieu entre 466 K et 490 K, donc ~80 K plus haute que dans $TbCo_5$. L'intervalle de la transition est comparable à celui rencontré dans $TbCo_5$ (20 K). L'augmentation de la température de la réorientation indique une diminution importante de l'anisotropie du sous réseau de Co due à la substitution Si/Co. Cette diminution est due à la réduction du nombre d'atomes de Co et au changement du voisinage des atomes de Co dû à la présence des atomes de Si, comme constaté dans l'étude des composés $YCo_{5-x}Si_x$[92].

[89] Voir les commentaires faits dans le sous chapitre 4.6.
[90] Voir sous-chapitre 4.7.5.
[91] Voir sous-chapitre 4.7.5.
[92] Voir le sous chapitre 4.2.3.

En ce qui concerne le composé $TbCo_4Si$, il manifeste une anisotropie planaire à 300 K (figure 4.46). Les courbes thermomagnétiques enregistrées dans tout le domaine d'ordre magnétique, dans des champs de 0,2 T et 0,1 T (figures 4.42 et 4.44), ne montrent aucun signe de la présence d'un phénomène de réorientation de spin. La diffraction neutronique sur ce composé montre que la direction de facile aimantation reste selon la direction cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$ de 2 K à 250 K. Un changement de direction vers l'axe $\mathbf{b}_{Cmmm}$ est probable au delà de cette température, comme il est indiqué par l'étude de diffraction neutronique[93].

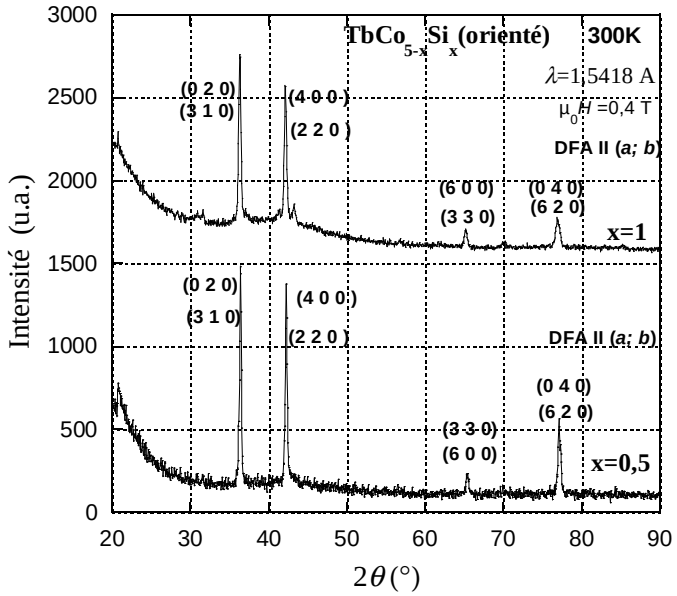


Figure 4.46 Diffractogrammes de rayons X sur $TbCo_{5-x}Si_x$ orientés sous champ magnétique à température ambiante, indexés dans le système orthorhombique (Cmmm).

4.7.4 Comportement paramagnétique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$

La dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé $TbCo_4Si$ $\chi^{-1}(T)$ est représentée dans la figure 4.47. La dépendance est linéaire à haute température ce qui a permis de calculer la constante de Curie, C. Puis nous avons évalué la constante de Curie du sous réseau de Co (C_{Co}) (équations (4.11) et (4.13') dans l'hypothèse que le moment effectif de Tb est égal à celui de Tb^{3+} : $\mu_{eff\ Tb} = 9{,}7\ \mu_B$/atome Tb. A partir de la valeur de C_{Co}, nous avons évalué la valeur du moment magnétique effectif du cobalt, $\mu_{eff\ Co}$ (équations 4.13'). La valeur trouvée est de 3,1(1) μ_B/atome de Co [COR06].

Pour évaluer le degré de délocalisation du magnétisme du cobalt [RHO63, BUR95] dans $TbCo_4Si$, nous avons calculé le rapport du nombre des porteurs magnétiques par atome de Co dans l'état paramagnétique et la même quantité dans l'état ordonné ($r = q_p/q_o$,), à l'aide des équations (4.16) et (4.17). La valeur trouvée est r = 1,98 et elle montre un degré de délocalisation plus important des électrons du cobalt dans $TbCo_4Si$ que dans le cobalt

[93] Voir le sous chapitre 4.7.5.

métallique, pour lequel r = 1,32 [LAC99]. Il faut préciser que pour le calcul de q_o, $<\mu_{Co}>$ a été évalué de M_s à 4 K, dans l'hypothèse que $\mu_{Tb}= \mu_{Tb}^{3+}$. Mais en réalité $\mu_{Tb}< \mu_{Tb}^{3+}$, comme montré par la diffraction neutronique[94], donc en réalité pour $TbCo_4Si$ la valeur est sous estimée, r > 1,98. Signalons que cela ne remet pas en cause nos conclusions sur le degré de délocalisation du magnétisme de Co.

L'analyse des courbes d'aimantation faites aux températures plus grandes que celle de Curie, $T>T_c$, en accord avec la relation (4.7) nous montre l'absence d'impuretés magnétiques ordonnées. Seule la phase paramagnétique $TbCo_4Si$ est présente. Cette chose est en bon accord avec la mesure faite en champ magnétique fixe avec la balance magnétique de type Faraday.

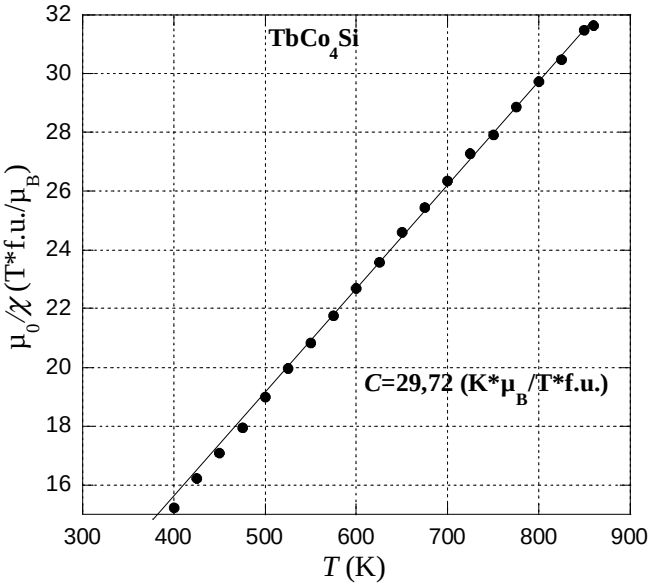


Figure 4.47 Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé $TbCo_4Si$.

En ce qui concerne le composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, la température de Curie élevée de ce composé et la limitation expérimentale (la température maximale pour les mesures $M(H)$ est de 900 K) n'ont pas permis la détermination des paramètres paramagnétiques de ce composé.

[94] Voir le sous chapitre suivant.

4.7.5 Etude par diffraction neutronique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$

Une étude approfondie du magnétisme microscopique des composés $TbCo_{5-x}Si_x$ x= 0,5 et 1 a été faite en utilisant la diffraction des neutrons sur poudre. Les mesures sont faites à λ=2,52 Å et 1,28 Å en utilisant le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin, Grenoble. Le thermodiffractogramme enregistré sur $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ est montré dans la figure 4.48.

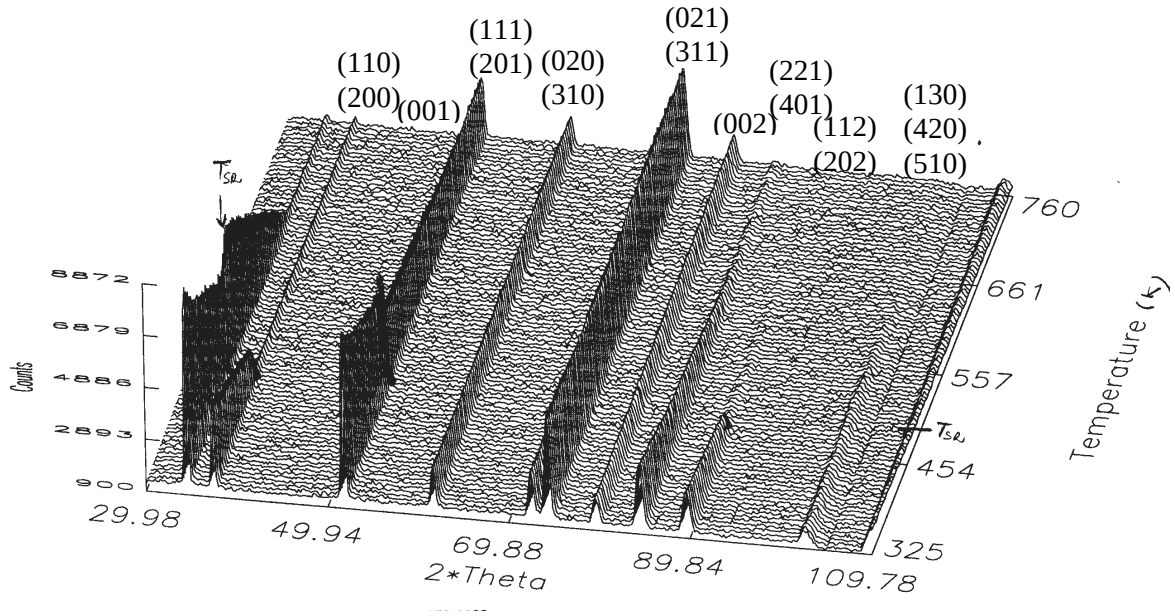


Figure 4.48 Thermo diffractogramme neutronique du composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les plans de diffraction qui contribuent à l'intensité d'un pic sont marqués dans la symétrie orthorhombique (Cmmm), λ=2,52 Å.

Etude de $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$

La diffraction de rayons X faite, à 300 K, sur le composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ indique une structure cristallographique hexagonale (P6/mmm)[95]. Mais l'affinement des données obtenues par diffraction des neutrons en utilisant cette symétrie n'est pas du tout satisfaisant, surtout à basse température. Nous avons trouvé une meilleure modélisation en utilisant une symétrie orthorhombique (Cmmm), autant pour la structure atomique que pour celle magnétique aux températures inférieures à 490 K. Pour T> 490 K, la symétrie est hexagonale. La description cristallographique de ces deux structures a été faite dans le sous chapitre 3.3.2.

En ce qui concerne la structure magnétique, plusieurs modèles ferrimagnétiques ont été essayés. Les résultats sont les suivants :

a) à T< 466 K, la structure magnétique a une symétrie orthorhombique, elle est colinéaire, avec les moments magnétiques orientés selon l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$.
b) à 466 K<T<490 K, la structure magnétique est colinéaire et elle subit une rotation de l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$ vers $\mathbf{c}_{Cmmm}$. Le changement de direction est très visible dans le thermodiffractogramme enregistré à 2,52 Å (figure 4.48). L'intensité du pic

[95] Voir chapitre 3.

(001) diminue brusquement. Cette réduction indique une diminution de la contribution magnétique dans le plan (001) qui est le plan de base (**a**, **b**)$_{Cmmm}$. Par contre, le pic (200) augmente, indiquant une augmentation de la contribution magnétique dans le plan (200). Le changement de direction de l'aimantation affecte aussi les pics (111) et (201). En ce qui concerne le plan dans lequel la rotation a lieu on propose le plan (**a**, **c**), mais il n'est pas exclu que la rotation soit hors de ce plan (la variation de $\theta_{Co/Tb}$ soit accompagnée par une variation du $\varphi_{Co/Tb}$[96])

c) T> 490 K la structure est toujours colinéaire, elle est d'une symétrie hexagonale et l'aimantation est orientée selon l'axe cristallographique $\mathbf{c}_{P6/mmm}$.

Les résultats d'affinement à 2 K et 300 K sont montrés dans le tableau 4.23. Le diffractogramme affiné à 300 K peut être vu dans la figure 4.49.

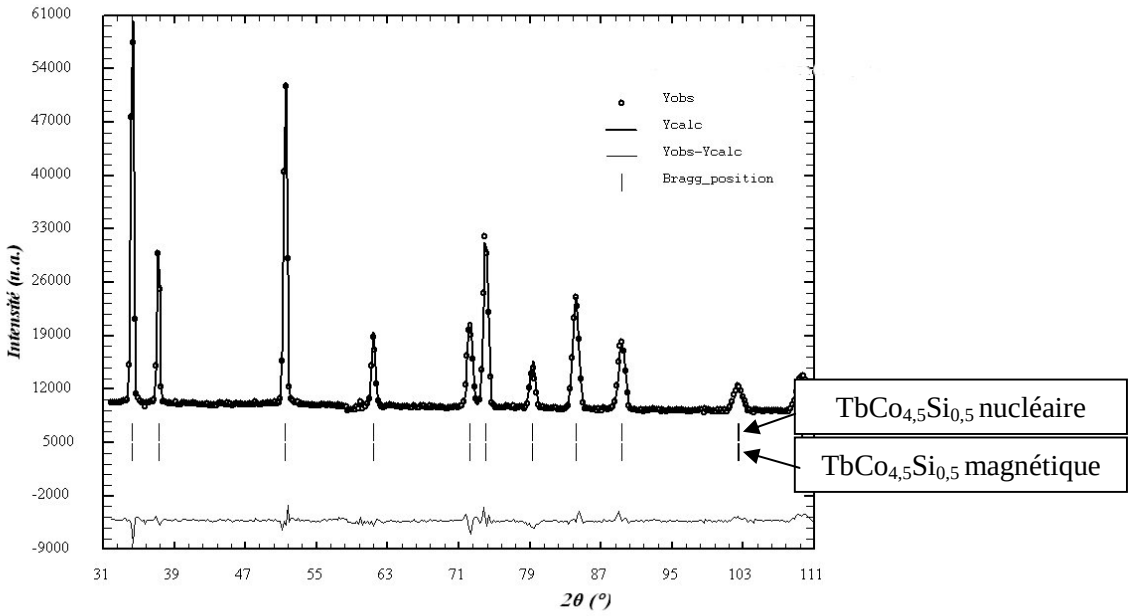


Figure 4.49. Diffractogramme neutronique du composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 300 K. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1B (λ =2,52 Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par de petits cercles. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

[96] $\theta_{Co/Tb}$ est l'angle entre le moment magnétique de Co /Tb et l'axe cristallographique $\mathbf{c}_{Cmmm}$. $\varphi_{Co/Tb}$ est l'angle entre le moment magnétique de Co /Tb et l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$.

Paramètres	**$TbCo_{4,5}Si_{0,5}$**		**$TbCo_4Si$**
T (K)	2K	300K	2K
Instrument	D1B	D1B	D1B
λ (Å)	2,52	2,52	2,52
Groupe d'espace orthorhombique	Cmmm	Cmmm	Cmmm
a (Å)	8,533(2)	8,546(2)	8,557(3)
b (Å)	4,9245(7)	4,9387(8)	4,950 (1)
c (Å)	3,9448(3)	3,9486(3)	3,9183(3)
Site de Tb	2a	2a	2a
Sites de Co	4g 2c 4f	4g 2c 4f	4g 2c 4f
Site de Si	2c 4f	2c 4f	2c 4f
x_{4g}	0,711(2)	0,700(2)	0,680(5)
Site *1a* (%Tb)	100	100	100
Site *4g* (%Co)	100	100	100
Site *2c*(%Co)	83,3	83,3	66,6
Site *2c* (%Si)	16,7	16,7	33,4
Site *4f* (%Co)	83,3	83,3	66,6
Site *4f* (%Si)	16,7	16,7	33,4
Modèle magnétique	ferri	ferri	ferri
$\mu_{Tb\ (2a)}$ (μ_B)	-8,0(1)	-4,88(7)	-7,0(1)
$\mu_{Co(4g)}$ (μ_B)	1,56(3)	1,41(3)	1,00(4)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,74(3)	1,53(3)	1,11(5)
$\mu_{Co(4f)}$ (μ_B)	1,74(3)	1,53(3)	1,11(5)
$\theta_{Co/Tb}$ (°)	90	90	90
$\varphi_{Co/Tb}$ (°)	0	0	0
R_{wp} (%)	8.32	9,13	11,5
R_B (%)	7.93	7,29	6,78
R_{mag} (%)	5.37	3,37	6,54
χ^2 (%)	18.8	9,52	8,1
θ_{DFA}(°)	90	90	90
M (μ_B/f.u.)	0.5(4)	1,7(4)	2,9(4)
M_s (μ_B/f.u.)	2.39	0,15	4,45

Tableau 4.23 Caractéristiques structurales et magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors des affinements de Rietveld des diagrammes neutroniques des composés $TbCo_{5-x}Si_x$. Les caractéristiques des sites dans la symétrie Cmmm sont données dans le tableau 3.7. θ_{DFA} est l'inclinaison calculée de l'aimantation résultante par rapport à l'axe **c**. *M* est le module de l'aimantation résultante, calculée par formule unité en utilisant les valeurs des moments magnétiques obtenues par affinement. M_s est l'aimantation spontanée déterminée par mesures magnétiques.

Le changement de symétrie a lieu dans le même temps que la réorientation de spin, ce qui indique que le déplacement des atomes de Co situés dans le plan de base (**a**, **b**) est lié à l'orientation des moments magnétiques. Comme la réorientation de spin est le phénomène attendu (il existe dans $TbCo_5$) et que le composé parent à une structure hexagonale à toutes les températures [LEM67, KEL83], on conclut que le changement de structure est dû à la réorientation de spin et non pas l'inverse.

Les évolutions thermiques des moments magnétiques et de l'angle d'inclinaison des moments magnétiques sont montrées dans les figures 4.50 et 4.51. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures magnétiques. La différence entre l'aimantation totale déterminée par diffraction de neutrons et l'aimantation spontanée (tableau 4.23) est due à la surestimation de moments magnétiques. Comme il a été précédemment précisé, la diffraction de neutrons sur poudre est une méthode peu sensible à la polarisation négative des électrons de conduction. Ce phénomène a été observé aussi dans le cas des composés YCo_5[97] [SCH80] et $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1]. L'impossibilité de déterminer exactement la densité de poudre et le gradient de densité dans le porte échantillon pouvant aussi contribuer, via l'estimation du facteur d'absorption, à la surestimation du moment de Co. Le changement de symétrie dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ a lieu pendant la réorientation du spin, ce qui indique que le changement de structure est dû à la présence d'une composante de l'aimantation dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})_{Cmmm}$.

Dans le composé $TbCo_5$, la structure cristalline et celle magnétique ont une symétrie hexagonale (P6/mmm) [LEM67, MIL07]. L'étude de diffraction des neutrons montre que ce composé a une structure ferrimagnétique colinéaire dans tout l'intervalle d'ordre magnétique. Les moments magnétiques sont orientés selon l'axe **a** à T < 365 K et selon **c** à T > 450 K [KEL83, LEM67]. Entre 365 K et 450 K une réorientation de spin a lieu dans $TbCo_5$. Les résultas obtenus par diffraction de neutrons sur $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ montrent que la présence de Si induit des modifications importantes au niveau de la structure cristalline et magnétique par rapport à $TbCo_5$:

a) L'introduction de Si provoque un changement d'orientation des moments magnétiques (figure 4.52) à $T<T_{sr}$.
b) La disposition particulière des moments magnétiques induit le « rapprochement » des atomes de Co situés dans le plan de base (**a**, **b**) des atomes de Tb, ce qui a comme conséquence un abaissement de la symétrie de P6/mmm à Cmmm.
c) Le moment magnétique de Tb est réduit par la substitution Si/Co, réduction qui s'accentue avec l'augmentation de la température, $\Delta\mu_{Tb} = (\mu_{Tb}^{TbCo_5} - \mu_{Tb}^{TbCo_{4,5}Si_{0,5}}) \sim$ 0,35μ_B/at. à 2 K et 1,42 μ_B/at. à 300 K.
d) L'intervalle de réorientation de spin augmente avec la substitution Si/Co, ce qui est cohérent avec la diminution de l'anisotropie de Co avec la substitution Si/Co, observé dans $YCo_{5-x}Si_x$[98]. Mais il est possible que les constantes d'anisotropie liées au sous réseau de Tb soit aussi affectées.
e) La réorientation de spin induit une modification de la symétrie cristalline.

Les moments magnétiques de Co dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ ont des valeurs proches de celles observées dans $TbCo_5$ [LEM67] à 2 K comme à 300 K. Par contre, ils sont légèrement supérieurs à ceux observés dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1]. Cette différence est explicable par l'effet positif de Tb sur les moments magnétiques de Co. Comme il a été mentionné auparavant, le champ moléculaire dû à l'interaction d'échange Tb-Co contribue à l'amplification du splitting de la bande 3d de Co.

[97] La polarisation négative est évaluée à -1μ_B/f.u. en YCo_5 [SCH80].
[98] Voir le sous chapitre 4.2.3.

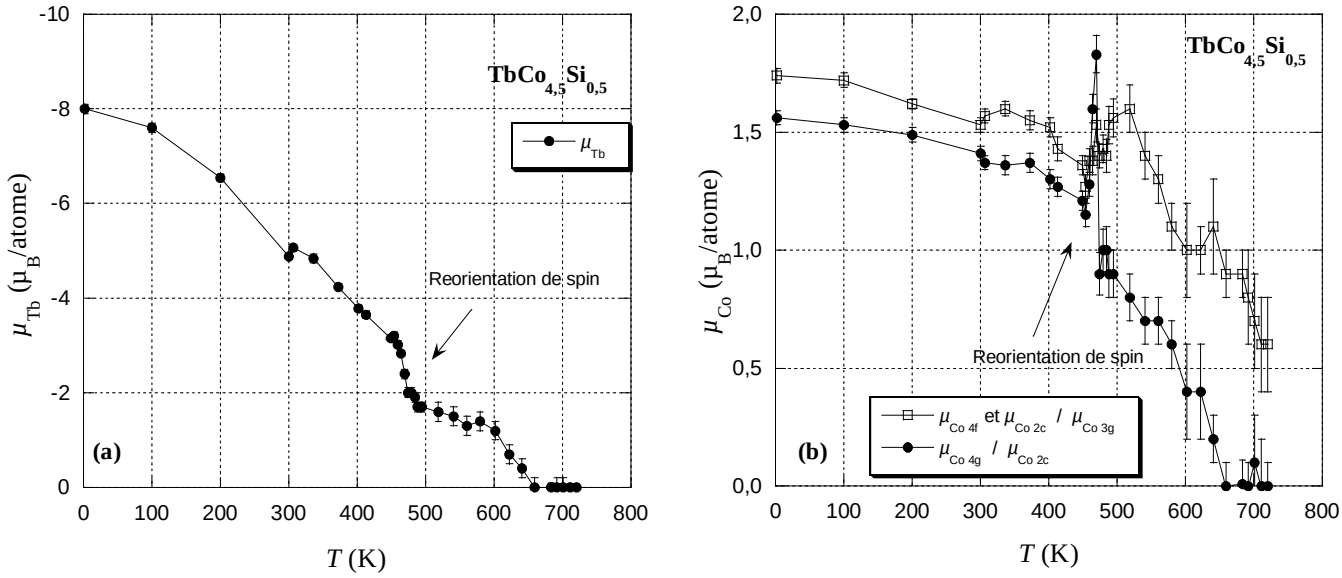


Figure 4.50 Variation thermique des moments magnétiques de **a)** Tb et **b)** Co dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ obtenue par diffraction neutronique (notation des sites en Cmmm / P6/mmm), φ_{Cmmm}=0° pendat le afinement.

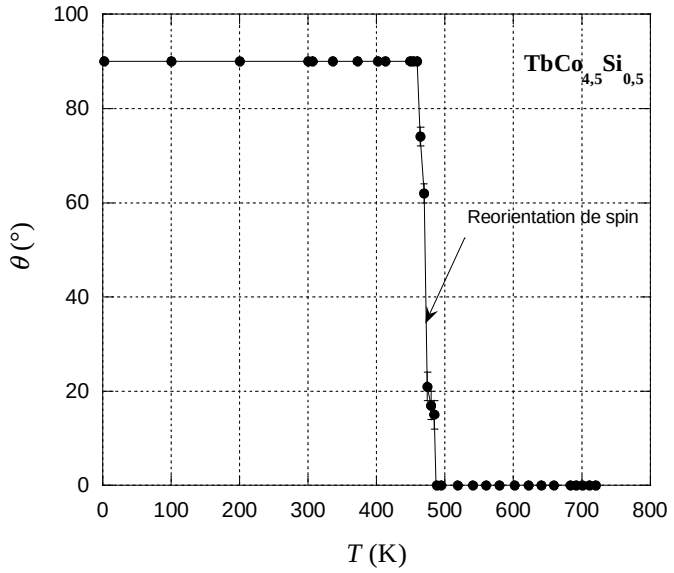


Figure 4.51 Variation thermique de l'angle d'inclinaison des moments magnétiques par rapport à l'axe **c** dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ (diffraction de neutrons).

Une différence significative entre les moments magnétiques des atomes de Co situés dans des divers sites est observée (tableau 4.23). Alors que dans $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ cette différence n'est pas observée [ZLO02-1], on conclut qu'elle apparaît plutôt à cause de la présence de la terre rare magnétique que de la présence de Si. Comme mentionné dans le sous chapitre 3.3, le site 3g (P6/mmm) (équivalent à 4f et 2c dans Cmmm) est entouré par plus d'atomes de Tb que le site 2c (P6/mmm) (équivalent à 4g dans Cmmm), ce qui explique la variation du moment de Co selon le site.

L'évolution thermique de μ_{Tb} indique une importante chute pendant la transition de spin, alors que les moments magnétiques de Co augmentent (figure 4.50). Dans YCo_5, le moment cinétique orbital de Co dépend de l'orientation du moment magnétique et il est maximal quand le moment magnétique est orienté selon l'axe **c** [ALA81]. Ainsi, pendant une réorientation de spin de l'axe **a** vers **c** le moment cinétique orbital de Co augmente, ce qui induit une augmentation du moment de Co. Dans le cas de $TbCo_5$, le moment de Co_{2c} (P6/mmm) devient plus grand que celui de Co_{3g} (P6/mmm) à $T>T_{sr}$ [KEL83] indiquant une contribution orbitale plus importante pour les atomes Co_{2c} (P6/mmm) que pour les atomes Co_{3g} (P6/mmm). Ce fait est cohérent avec les mesures et calculs faits sur YCo_5 [DEP76, STR79, SCH80, ALA81]. Dans le cas du composé $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ il est difficile de faire une telle appréciation à cause de l'importante incertitude de détermination des moments magnétiques de Co pendant la réorientation de spin. Il est toutefois clair que dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $\mu_{Co3g} > \mu_{Co2c}$ avant et après la réorientation de spin, ce qui indique, comme mentionnée précédemment, l'importante influence de voisinage magnétique sur les moments de Co selon le site cristallographique. En ce qui concerne le μ_{Tb}, il diminue clairement pendant la réorientation de spin (figure 4.50). Cela peut éventuellement provenir d'une contribution orbitale différente selon l'orientation du moment magnétique. Un comportement similaire de moment magnétique de Tb avec l'orientation est observé aussi dans $TbCo_5$ [KEL83]. Cette anisotropie du moment magnétique de terre rare est aussi observée dans $NdCo_5$, $DyCo_5$ et $HoCo_5$ [ALA81, KEL83].

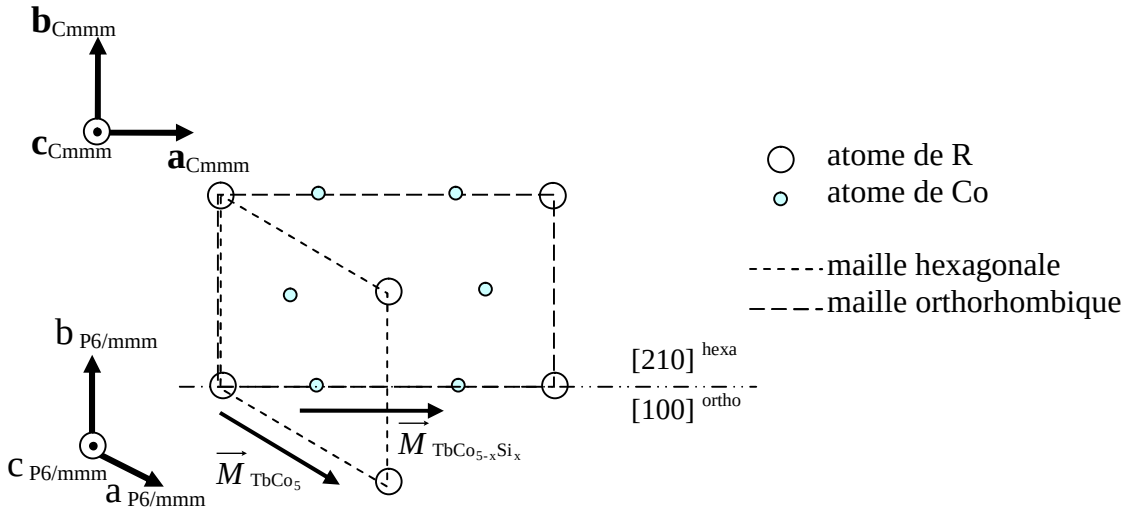


Figure 4.52 Orientation de l'aimantation dans $TbCo_5$ et dans $TbCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 à T < 466 K.

Etude de $TbCo_4Si$

En ce qui concerne le composé $TbCo_4Si$, il a une structure magnétique similaire à celle trouvée dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, à basse température. Donc les moments magnétiques sont colinéaires et orientés selon l'axe cristallographique **a** (figure 4.52). Cette structure reste jusqu'à ~ 250 K. Après cette température, une rotation des moments magnétiques de l'axe **a** vers l'axe **b** est soupçonnée. Des affinements dans cette direction sont en cours. L'évolution

thermique des moments magnétiques de Tb et Co jusqu'à 250 K est présentée dans les figures 4.5 3a et b.

L'augmentation du taux de substitution induit une réduction plus importante de μ_{Tb} $\Delta\mu_{Tb} = (\mu_{Tb}^{TbCo_5} - \mu_{Tb}^{TbCo_4\ Si}) = 1{,}35$ μ_B/f.u. à 2 K (tableau 4.23). La réduction des moments magnétiques de Co due à la substitution Si/Co est très évidente dans le cas de composé $TbCo_4Si$ (tableau 4.23). Ils diminuent de 36% à 2 K par rapport à $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, mais leurs valeurs restent supérieures à celles déterminées dans YCo_4Si. Donc dans $TbCo_4Si$ aussi, la présence de la terre rare magnétique a une influence sur la valeur du moment magnétique de Co.

L'augmentation du taux de substitution a une influence sur la variation thermique des moments magnétiques aussi (figures 4.50, 4.53). Dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$ le μ_{Tb} diminue de 28% entre 2 K et 250 K, pendant que dans $TbCo_4Si$ la diminution est de 60%, dans le même intervalle thermique. Cela reflète sans doute l'abaissement de la température d'ordre lorsque la teneur en Si augmente. En ce qui concerne les moments magnétiques, il existe une différence de variation thermique entre les sites de Co dans $TbCo_4Si$. Si le μ_{Co4f} et μ_{Co2c} sont presque constants le μ_{Co4g} diminue de 40% entre 2 K et 250 K. Cette variation différente n'est pas observée dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5,}$ où la variation est de ~8% pour tous les atomes de Co. Ces particularités de variation montrent que la substitution Si/Co induit une diminution du champ moléculaire et que la présence de Si induit des modifications différentes sur chacun des sites de Co. La différence de comportement thermique de μ_{Co} selon le site, peut être liée à la nature de leur environnement atomique local, en particulier au fait que les positions 2c et 4f ont plus de voisins Tb que les sites 4g.

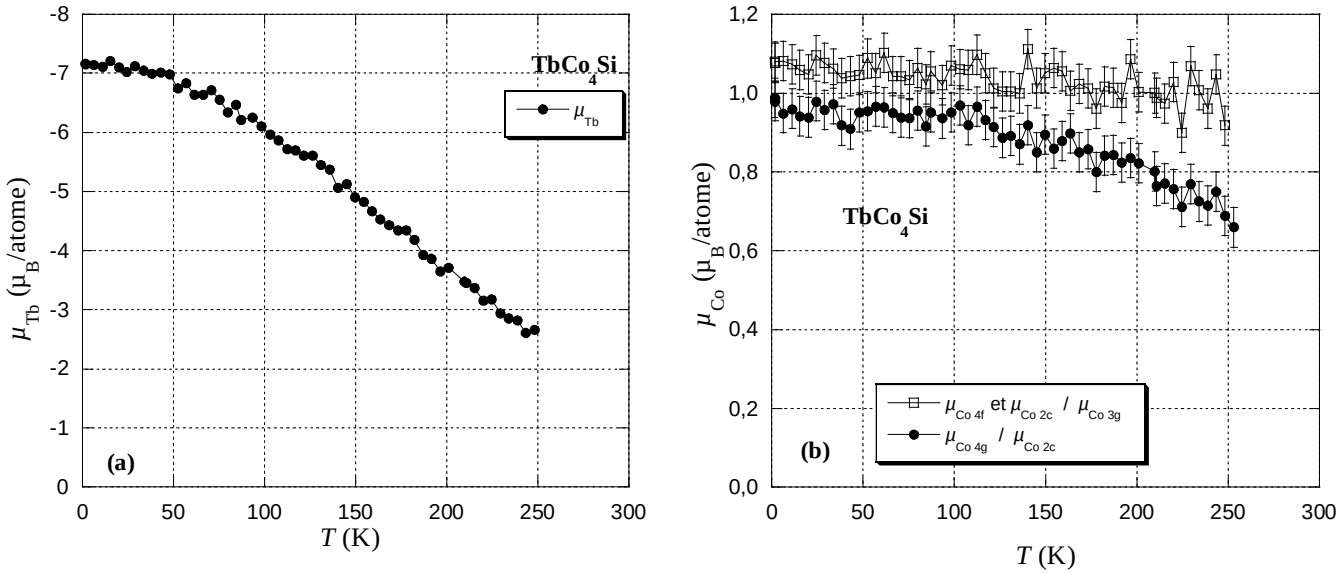


Figure 4.53 Variation thermique des moments magnétiques de **a)** Tb et **b)** Co dans $TbCo_4Si$ obtenue par diffraction neutronique (notation des sites en Cmmm / P6/mmm).

4.8 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $DyCo_{5-x}Si_x$

4.8.1 Température d'ordre magnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$

La température de Curie a été déterminée de la variation $M^2(T)$ en accord avec la l'approximation du champ moléculaire. Pour l'échantillon $DyCo_4Si$, la température de Curie, T_c, déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $DyCo_4Si$ (figure 4.54). La température T_c déterminée de la courbe en refroidissant est attribuée à $DyCo_{4.18}Si_{0.82}$ [99]. Comme mentionné pour les autres composés, la détermination de la stœchiométrie pour la phase intermédiaire est faite en tenant compte du fait que la dépendance T_c(x) est linéaire (figure 4.55). Les valeurs de T_c déterminées, marquées dans le tableau 4.24, montrent une importante diminution de la température d'ordre magnétique par rapport à $DyCo_5$. Donc dans $DyCo_{5-x}Si_x$ l'interaction d'échange Co-Co diminue avec la substitution Si/Co. La différence $\Delta T_c = T_c^{DyCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x}$ est positive, mais elle est petite (figure 4.55), ce qui indique un faible effet de Dy sur le champ d'échange Co-Co.

L'effet de la substitution Si/Co sur T_c est plus important que l'effet de la substitution avec Al et Ga, car dans ce cas là les températures trouvées sont 115 K plus grandes que celle trouvée pour le composé homologue avec Si (tableau 4.24). Une situation similaire a été trouvée pour les composés avec Tb. Comme discuté précédemment[100], cette différence est due à des intégrales d'échange Co-Co et probablement des moments de spins de Co différents dans des composés $DyCo_4M$ homologues.

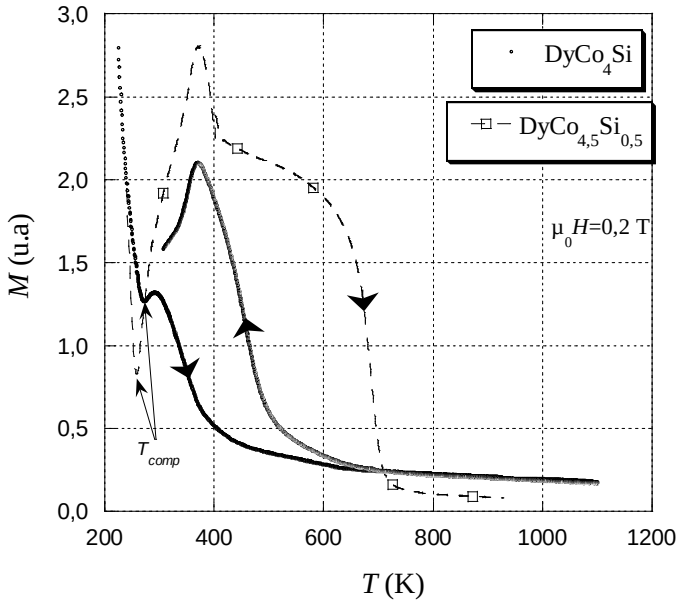


Figure 4.54 Courbes thermomagnétiques des composés $DyCo_{5-x}Si_x$ [101].

[99] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.2.
[100] Sous chapitre 4.2.1.
[101] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

Composé	$DyCo_4Si$	$DyCo_{4,18}Si_{0,82}$	$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	$DyCo_5$*	$DyCo_4Ga$†	$DyCo_4Al$†
T_c (K)	360(5)	488(5)	697(5)	966	475(5)	479(5)

Tableau 4.24 Températures de Curie des composés $DyCo_{5-x}M_x$, M=Si; Al et Ga, *[LEM66], †[KLO03].

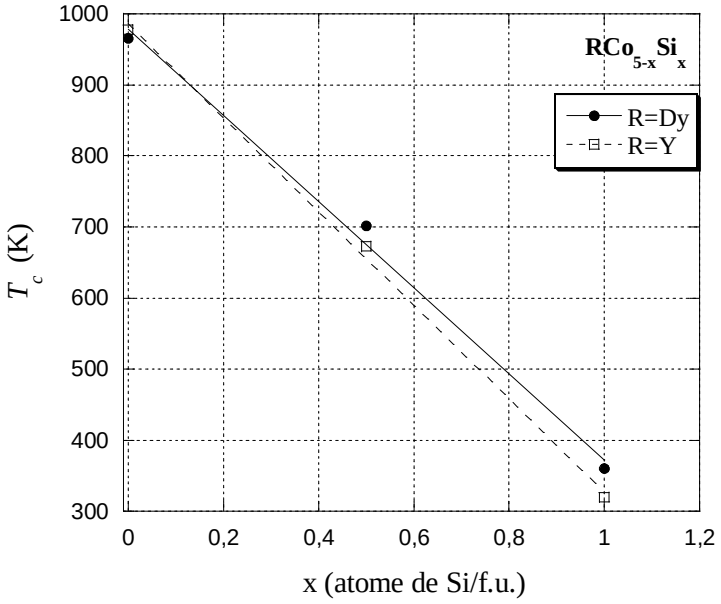


Figure 4.55 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Dy. Chaque dépendance T_c(x) peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

4.8.2 Mesures d'aimantation des composés $DyCo_{5-x}Si_x$

Les composés $DyCo_{5-x}Si_x$ ont un comportement magnétique similaire à celui de $TbCo_{5-x}Si_x$ [102]. Les courbes thermomagnétiques des composés $DyCo_{5-x}Si_x$ indiquent l'existence de températures de compensation (figure 4.54 et 4.56, tableau 4.25). Donc les composés $DyCo_{5-x}Si_x$ sont ferrimagnétiques et la variation thermique de l'aimantation du sous réseau de Dy et celle de Co sont différentes dans ces composés. Un comportement similaire a été trouvé dans $DyCo_5$ [NES62]. Dans ce composé, les interactions d'échange Dy-Co sont nettement moins fortes que les interactions d'échange Co-Co [LEM66]. L'augmentation de la température induit une diminution plus importante de l'aimantation du sous-réseau du dysprosium que pour celui du cobalt. Dans $DyCo_{5-x}Si_x$, l'interaction d'échange Co-Co est encore forte (T_c est importante) et donc on peut présumer que à $T > T_{comp}$ l'aimantation du sous-réseau de cobalt est plus grande que celle de la terre rare, pendant qu'à $T < T_{comp}$ la situation est renversée, c'est le M_{Dy} qui domine. La compensation est totale dans les deux composés ($M(T_{comp})$ est 0,06μ_B/f.u. dans une champ de $\mu_0 H$=0,1 T). La température de compensation trouvée pour $DyCo_{5-x}Si_x$ augmente avec la substitution par rapport à $DyCo_5$ (tableau 4.25). Cette augmentation est cohérente avec l'affaiblissement de l'aimantation du

[102] Sous chapitre 4.7.2.

sous-réseau de cobalt (M_{Co}) induit par la substitution de Si à la place du Co observé dans les composés $YCo_{5-x}Si_x$[103]. Notons que la substitution Al/Co ou Ga/Co dans $DyCo_5$ a un effet similaire sur T_{comp} (tableau 4.25).

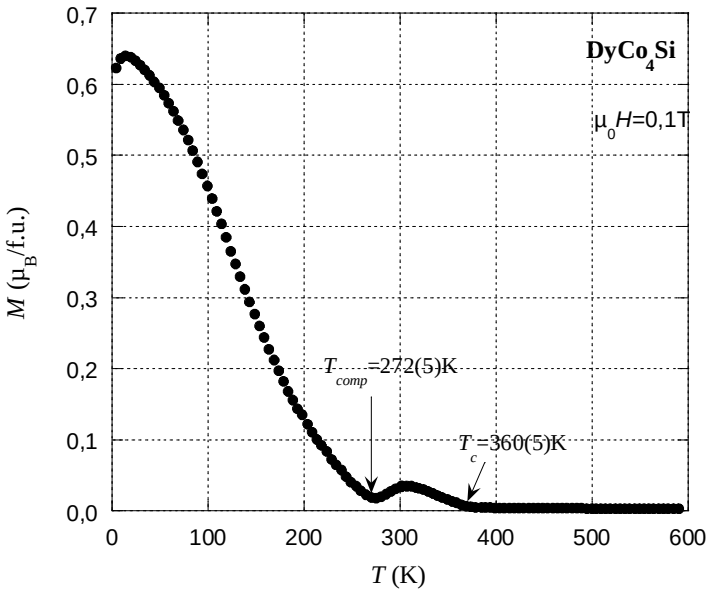


Figure 4.56 Evolution thermique de l'aimantation du composé $DyCo_4Si$.

Composé	$DyCo_4Si$	$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	$DyCo_5$*	$DyCo_4Ga$†	$DyCo_4Al$†
T_{comp} (K)	272(5)	258(5)	148	300	300

Tableau 4.25 Températures de compensation des composés $DyCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga *[OHK77], †[KLO03].

Les composés $DyCo_{5-x}Si_x$ sont relativement faciles à saturer à 4 K (figure 4.57). Cela indique l'existence d'une anisotropie magnéto-cristalline plus faible dans ce composé que dans $GdCo_{5-x}Si_x$. Cela peut résulter de la compétition entre les deux sous-réseaux magnétiques, Dy et Co, qui n'ont pas la même préférence en terme d'anisotropie magnéto-cristalline.

Les aimantations spontanées de $DyCo_{5-x}Si_x$ sont montrées dans le tableau 4.26. On peut voir une augmentation de M_s dans la série $DyCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, avec le taux de substitution. Par rapport aux composés homologues, $DyCo_4Al$ et $DyCo_4Ga$ [ZLO02-1], l'aimantation spontanée de $DyCo_4Si$ à 4 K est un peu plus petite, mais pas très nettement pour considérer un effet lié au type de substituant. L'effet majeur est donc le remplacement d'un atome magnétique, Co, par un atome non magnétique, Si.

En tenant compte qu'à 4 K l'aimantation du sous-réseau de dysprosium est plus grande que celle du sous-réseau de Co, donc $M_s=(M_{Dy}-M_{Co})$, les valeurs des moments magnétiques atomiques moyens de Co ($<\mu_{Co}>$) ont été estimées (tableau 4.27). Pour le moment magnétique du dysprosium (μ_{Dy}), nous avons pris la valeur de l'ion Dy^{3+} de 10 μ_B/atome. Les valeurs de $<\mu_{Co}>$ dans la série $DyCo_{5-x}Si_x$ x=0, 0,5 et 1 sont plus grandes que celles observées pour

[103] Voir sous chapitre 4.2.1.

$YCo_{5-x}Si_x$ et même plus que pour $TbCo_{5-x}Si_x$ x=0, 0,5 et 1. L'augmentation de $<\mu_{Co}>$ est due à la présence de la terre rare magnétique, comme cela a été discuté avant[104].

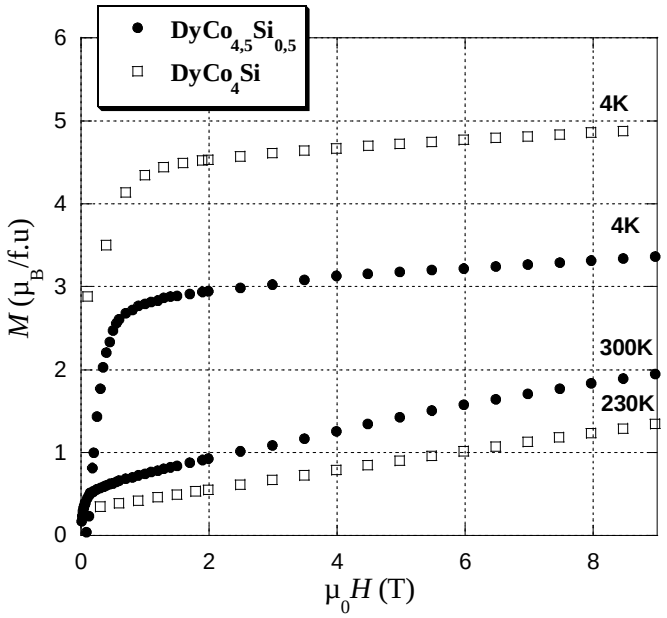


Figure 4.57 Courbes d'aimantation de $DyCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, aux températures indiquées.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $DyCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	M_s (μ_B/f.u.) $DyCo_5$*
4	4,49	2,8	0,70 /1,4
100	2,95	2,15	-
200	0,74	0,65	-
300	0,24	1,3	3.2

Tableau 4.26 Aimantation spontanée de $DyCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 à diverses températures, *[LEM66 /OHK77, BUS69].

composé	$DyCo_4Si$	$DyCo_{4,5}Si_{0,5}$	$DyCo_5$
$<\mu_{Co}>$ (μ_B)	1,38	1,6	1,86/1,72

Tableau 4.27 Valeurs du moment magnétique moyen par Co dans $DyCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 déduit de M_s à 4 K.

[104] Voir sous chapitre 4.6.2.

4.8.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $DyCo_{5-x}Si_x$

Les diffractogrammes de rayons X sur des échantillons $DyCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, orientés sous champ magnétique à 300 K montrent que les plans parallèles à la surface de l'échantillon sont de type (h 0 0) et (h k 0), figure 4.58. Donc à 300 K la direction de facile aimantation (DFA) est perpendiculaire à l'axe cristallographique **c**. La direction exacte de DFA, dans le plan (**a**, **b**), est difficile à établir d'après ces mesures seulement.

Dans $DyCo_5$, il y a une compétition entre l'anisotrope planaire du sous réseau de Dy et l'anisotropie axiale du sous réseau de Co [LEM66]. L'anisotropie de Dy domine à basse température, tandis que celle de Co est dominante à haute température, ce qui fait qu'à basse température l'aimantation est située dans le plan (**a** ,**b**) et à haute température l'aimantation est parallèle à l'axe **c** [OHK77, KEL83]. La transition d'une structure planaire à une structure axiale a lieu entre 325 et 367 K et est accompagnée par une augmentation de l'aimantation spontanée [OHK77]. L'origine de cette augmentation est difficile à préciser : elle est due soit à l'anisotropie de l'aimantation de Dy et Co [KEL83], soit à la disposition particulière des moments magnétiques de Dy [OHK77].

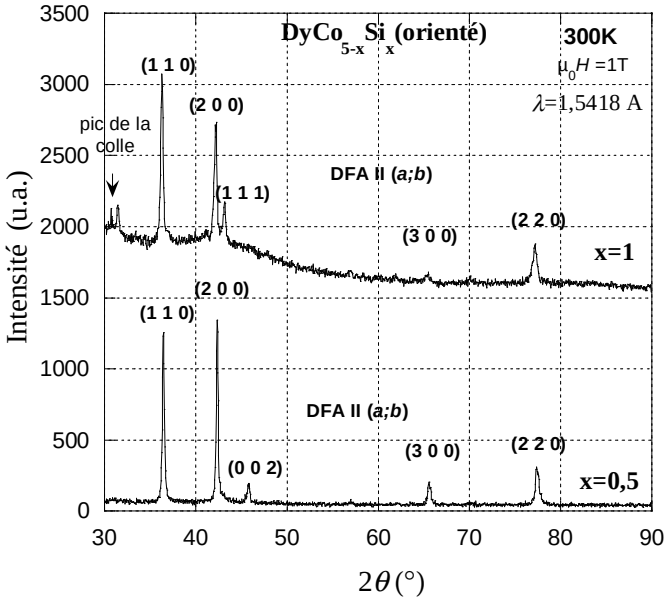


Figure 4.58 Diffractogrammes de rayons X sur $DyCo_{5-x}Si_x$ orientés sous champ magnétique à température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

Dans la courbe thermomagnétique de $DyCo_{4,5}Si_{0,5}$ enregistrée à $\mu_0 H$=0,2 T , une variation brusque de l'aimantation est observée entre 372 et 400 K (figure 4.54). Ce saut n'a pas la même allure que celui observé dans $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, mais il ressemble à celui observé dans $DyCo_4Al$ [KLO03]. Dans les deux cas, le saut est associé à la réorientation de spin. On suppose la même chose dans notre composé. Il faut observer que : alors que dans $DyCo_5$ l'évolution $M_s(T)$ indique une augmentation de l'aimantation avec la transition plan-axe, dans $DyCo_{4,5}Si_{0,5}$ et $DyCo_4Al$, $M(T)$ mesuré à champ faible indique une diminution de l'aimantation pendant la transition. Comme les dernières courbes sont en champ faible, leurs formes peuvent être liés à l'augmentation de l'anisotropie au cours de la transition. Donc leur forme n'est pas une indication directe de l'évolution de l'aimantation.

Dans le cas de $DyCo_4Si$ les courbes thermomagnétiques (figure 4.54 et figure 4.56) ne montrent pas un comportement inhabituel. Les mesures de susceptibilité alternative à $T < 300$ K ne montrent pas non plus l'existence d'une transition magnétique. Comme le T_c est de 360(7) K, l'existence d'une réorientation de spin est peu probable. Des expériences de diffraction neutronique sont nécessaires pour vérifier l'affirmation faite.

4.8.4 Comportement paramagnétique des composés $DyCo_{5-x}Si_x$

Comme pour les composés précédents, la constante de Curie de $DyCo_4Si$ a été évaluée à partir de la partie linéaire de $\chi^{-1}(T)$ en utilisant les équations (4.11) et (4.13') (figure 4.59). La valeur obtenue est de 32,97(K·μ_B/T·f.u.). Le moment effectif de Co a été calculé dans l'hypothèse que le moment effectif de Dy est égal à celui de Dy^{3+}, $\mu_{eff/Dy}$=10,6 μ_B/atome de Dy. Dans cette approximation, le moment effectif de Co est $\mu_{eff/Co}$=3,0(1)μ_B/atome de Co. Signalons que cette valeur de $\mu_{eff/Co}$ est tout à fait similaire à celle obtenue sur $TbCo_4Si$. Comme dans le cas du composé YCo_4Si, nous avons évalué la délocalisation du magnétisme du cobalt via le rapport $r = q_p/q_o$[105]. La valeur r = 1,57 montre un degré de délocalisation des électrons 3d de Co plus important dans $DyCo_4Si$ que dans le cobalt métallique, r = 1,32 [LAC99], mais une meilleure localisation que dans le composé $TbCo_4Si$ ou r = 1,98.

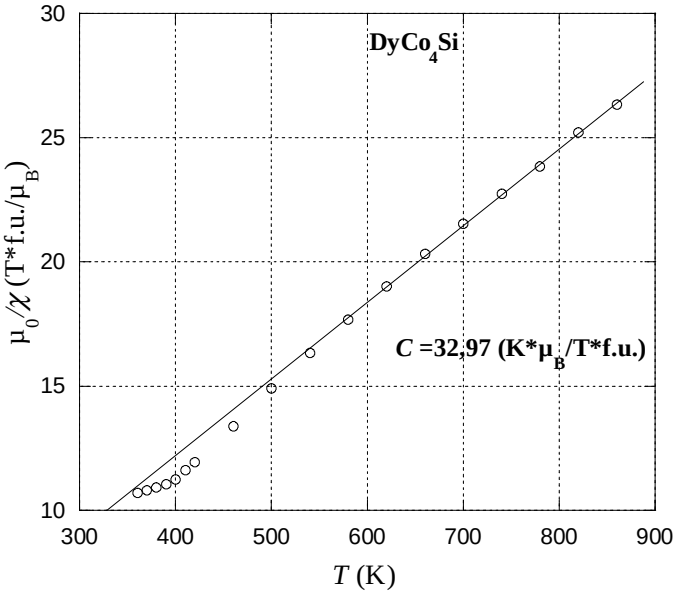


Figure 4.59 Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé $DyCo_4Si$.

L'évaluation de la présence d'une possible impureté magnétique, M_{si}, aux températures plus grandes que celle de Curie ($T > T_c$) a été faite à partir des courbes d'aimantation. Cela a montré qu'il n'y a pas d'impureté magnétique ordonnée. Ce résultat est en bon accord avec la mesure thermomagnétique.

En ce qui concerne le composé $DyCo_{4,5}Si_{0,5}$, la température de Curie élevée de ce composé (697 K) et la limitation expérimentale[106] n'ont pas permis la détermination des paramètres paramagnétiques de ce composé.

[105] Pour le calcul de q_o, $<\mu_{Co}>$ a été évalué de M_s à 4 K dans l'hypothèse que $\mu_{Dy}= \mu_{Dy}^{3+}$.
[106] $M(H)$ disponible seulement jusqu'à 900 K.

4.9 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $HoCo_{5-x}Si_x$

4.9.1 Température d'ordre magnétique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$

Les températures des transitions ordre/désordre magnétique dans $HoCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 ont été identifiées à partir des courbes thermomagnétiques (figure 4.60), en accord avec l'approximation du champ moléculaire. Pour l'échantillon $HoCo_4Si$, la température de Curie T_c déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $HoCo_4Si$. La température T_c déterminée de la courbe en refroidissant est attribuée à $HoCo_{4,20}Si_{0,80}$[107]. La détermination de la stœchiométrie pour la phase intermédiaire est faite en tenant compte du fait que la dépendance T_c(x) est linéaire (figure 4.61). Les valeurs de T_c déterminées sont marquées dans le tableau 4.28. Les températures de Curie des composés $HoCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 baissent par rapport à la T_c du composé « parent » $HoCo_5$ (tableau 4.28). Cela est cohérent avec la diminution des interactions d'échange Co-Co avec la substitution Si/Co, observée dans $YCo_{5-x}Si_x$[108]. Les températures de Curie des composés homologues à Ho et Y ne sont pas très différentes, quel que soit le taux de substitution (figure 4.61). Ce fait indique une faible influence des ions magnétiques de Ho sur les interactions d'échange globale et en particulier celles dominantes Co-Co. Cette situation est différente de celle observée dans les composés avec Gd ou le terre rare contribue significativement à la température d'ordre[109].

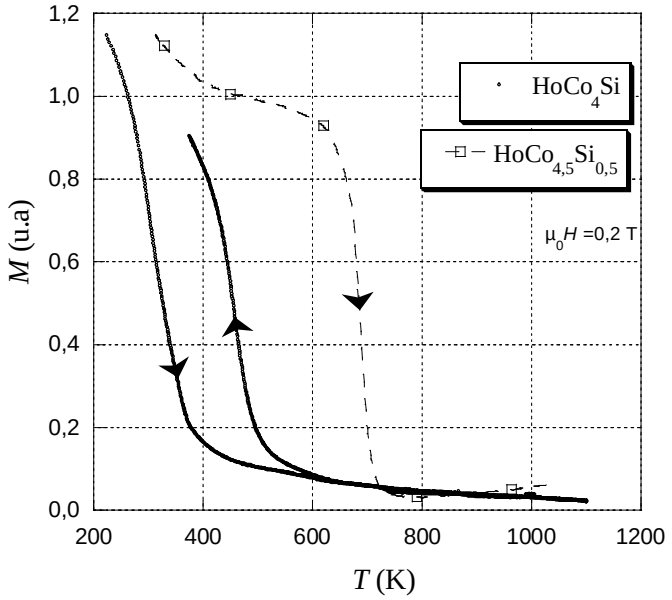


Figure 4.60 Courbes thermomagnétiques des composés $HoCo_{5-x}Si_x$[110].

[107] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.2.
[108] Voir sous chapitre 4.2.
[109] Voir sous chapitre 4.6.1.
[110] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures T>400°C.

composé	$HoCo_4Si$	$HoCo_{4,2}Si_{0,8}$	$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	$HoCo_5$*	$HoCo_4Ga$†	$HoCo_4Al$†
T_c (K)	335(5)	477(5)	700(5)	1000	494	507

Tableau 4.28 Températures de Curie des composés $HoCo_{5-x}Si_x$. x=0, 0,5 et 1 *[LEM66], †[IDO90].

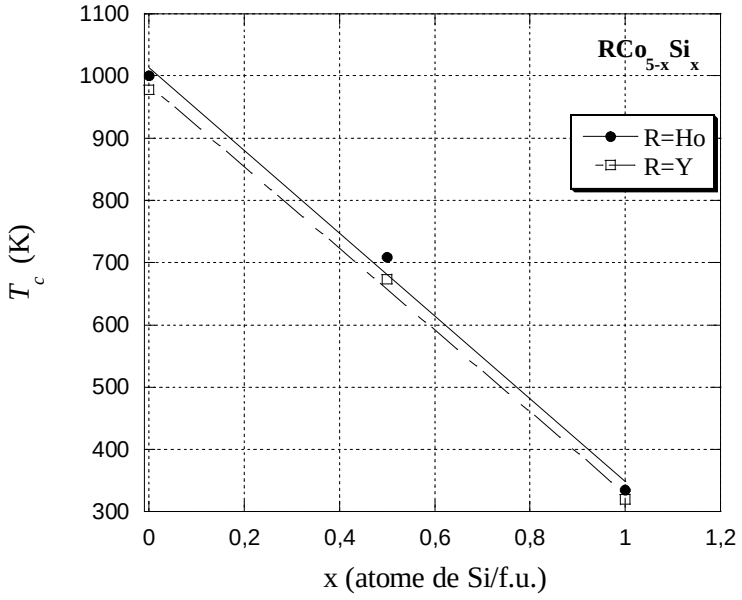


Figure 4.61 Evolution de la température de Curie dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Ho. Chaque dépendance T_c(x) peut être décrite par une fonction linéaire : $T_c(x) = Px+Q$.

Comme cela a été vu pour les composés avec Tb, l'effet de la substitution Si/Co sur T_c est plus important que l'effet de la substitution avec Al et Ga, car dans ce cas là les températures trouvées sont entre 159 K et 172 K plus grandes que celle trouvées pour le composé homologue avec Si (tableau 4.28). Comme discuté avant[111], cette différence est due à des intégrales d'échange Co-Co et probablement spins de Co différents dans des composés $HoCo_4M$ homologues.

4.9.2. Mesures d'aimantation des composés $HoCo_{5-x}Si_x$

Les dépendances thermiques de l'aimantation des composés $HoCo_{5-x}Si_x$ indiquent l'existence de températures de compensation (figure 4.62, tableau 4.29). Donc les composés $HoCo_{5-x}Si_x$ sont ferrimagnétiques et la variation thermique de l'aimantation du sous réseau de Ho et celle de Co est différente dans les composés étudiés. Un comportement similaire est trouvé dans $HoCo_5$ [VEL68, DEC82]. Les interactions d'échange Ho-Ho et Ho-Co sont moins fortes que les interactions d'échange Co-Co, en conséquence l'augmentation de la température va avoir un effet plus important sur la diminution de l'aimantation du sous-réseau

[111] Sous chapitre 4.2.

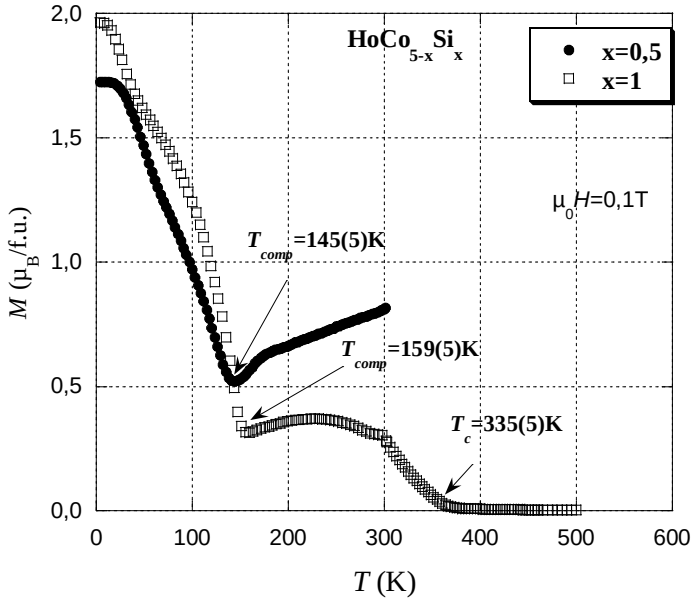


Figure 4.62 Evolution thermique de l'aimantation des composés $HoCo_{5-x}M_x$.

Composé	$HoCo_4Si$	$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	$HoCo_5$*	$HoCo_4Ga$†	$HoCo_4Al$†
T_{comp} (K)	159(5)	145(5)	~85	180	170

Tableau 4.29 Températures de compensation des composés $HoCo_{5-x}M_x$, M=Si,Ga et Al, *[DEC82], † [ZLO02-1].

d'holmium que sur celui du cobalt. Dans $HoCo_{5-x}Si_x$ à $T > T_{comp}$ l'aimantation du sous-réseau de cobalt est plus grande que celle de la terre rare, pendant que à $T < T_{comp}$ la situation est inversée, c'est le M_{Ho} qui domine[112]. La compensation n'est pas totale dans les deux composés ($M(T_{comp})$ est 0,5 μ_B/f.u. pour x=0,5 et 0,3 μ_B/f.u. pour x=1 dans un champ de $\mu_0 H$=0,1 T), ce qui peut indiquer un arrangement non colinéaire des moments magnétiques à cette température. Ce fait est une particularité dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, en effet pour les autres composés avec terre rare lourde la compensation est totale. Mais une situation similaire est trouvée dans le composé « parent » $HoCo_5$. Là aussi une compensation partielle est observée, due à la structure non colinéaire des moments magnétiques [DEC82]. Cette non colinéarité observée dans $HoCo_{5-x}Si_x$ n'est pas induite par le champ magnétique, comme observé dans le cas de $GdCo_4Al$ [THA96-1], mais elle est une caractéristique intrinsèque qui est due au fait que les deux composés à l'holmium subissent une réorientation de spin autour de 150 K (voir le sous chapitre suivant).

La température de compensation trouvée pour $HoCo_{5-x}Si_x$ augmente avec le taux de substitution (tableau 4.29). Cette augmentation est cohérente avec l'affaiblissement de l'aimantation du sous-réseau de cobalt (M_{Co}) induit par la substitution de Si à la place du Co observée dans les composés $YCo_{5-x}Si_x$. La substitution Al/Co ou Ga/Co dans $HoCo_5$ a un effet similaire (tableau 4.29). La différence ΔT_{comp} = 10÷20 K entre $HoCo_4Si$ et $HoCo_4M$ [THA96-1, ZLO02-1] indique une variation thermique des aimantations $M_{Co}(T)$ et $M_{Ho}(T)$ différentes dans ces deux composés.

[112] Voir mesures neutroniques sous chapitre 4.9.5.

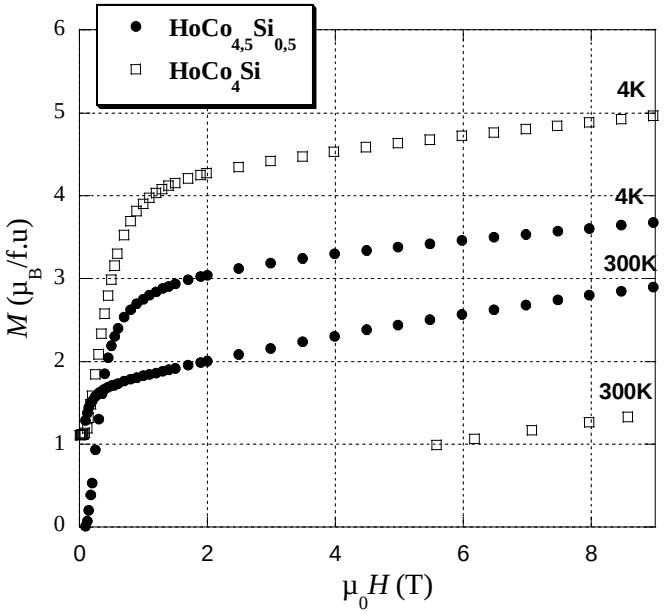


Figure 4.63 Courbes d'aimantation de $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, aux températures indiquées.

T (K)	M_s (μ_B/f.u.) $HoCo_4Si$	M_s (μ_B/f.u.) $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	M_s (μ_B/f.u.) $HoCo_5$*
4	5,38	3,15	1,1
50	4,41	-	-
100	2,04	-	-
150	0,96	-	-
175	0,31	-	-
200	0,24	-	-
250	0,30	-	-
275	0,35	-	-
300	0,35	1,96	4,6

Tableau 4.30 Aimantation spontanée de $HoCo_{5-x}Si_x$, (x=0; 0,5 et 1) aux températures indiquées, *[LEM66, BUS69].

L'aimantation spontanée a été déterminée à plusieurs températures en affinant les courbes *M(H)* enregistrées (figure 4.63) avec l'équation (4.2). Les valeurs obtenues pour quelques températures sont montrées dans le tableau 4.30. A 4 K, l'aimantation spontanée augmente avec le taux de substitution en silicium, tableau 4.30. Cette augmentation n'est pas strictement liée à la diminution de M_{Co} avec la substitution, comme dans $YCo_{5-x}Si_x$, car M_{Ho} varie aussi avec la substitution, comme nous le montrerons par la diffraction des neutrons (sous chapitre 4.9.5).

Il semble que dans $HoCo_4Si$ après la compensation l'aimantation reste presque constante dans un intervalle de température de ~150 K (figure 4.62). Les valeurs de M_s montrent aussi la quasi-constance de l'aimantation entre 175 et 300 K. La cause de ce comportement reste à établir.

composé	$HoCo_4Si$	$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$	$HoCo_5$
$<\mu_{Co}>$ (μ_B)	1,16	1,52	1,78

Tableau 4.31 Valeurs du moment magnétique du cobalt dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1, déduit de M_s à 4 K.

Comme à 4 K, l'aimantation du sous-réseau de Ho (M_{Ho}) est plus grande que celle de Co ($M_{Ho} > M_{Co,}$) l'augmentation de M_s, à 4 K, avec le taux de substitution (tableau 4.30) correspond à une diminution du moment magnétique du sous-réseau du cobalt (M_{Co}), dans l'hypothèse que M_{Ho} ne varie pas beaucoup avec la substitution. Ceci est en accord avec l'observation précédemment discuté de la diminution de M_{Co} lorsque la teneur en Si augmente.

Les moments magnétiques des atomes de Co, $<\mu_{Co}>$ pour $HoCo_{5-x}Si_x$ x=0, 0,5 et 1 ont été calculés en considérant que le moment magnétique atomique de Ho $\mu_{Ho}= \mu_{Ho}^{3+}=10\ \mu_B$ et en tenant compte du couplage férrimagnétique des sous réseaux de Co et Ho. Une dépendance $<\mu_{Co}>$ en fonction de(x) est visible (tableau 4.31). Les valeurs de $<\mu_{Co}>$ en $HoCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, sont plus grandes que celles rencontrées dans les composés homologues $YCo_{5-x}Si_x$. Une validation de cela est faite par diffraction de neutrons. Cela montre qu'il existe une influence de la présence de Ho sur le moment magnétique de Co. Cette différence est de plus en plus forte lorsque la quantité de Si augmente, situation rencontrée aussi pour la série $GdCo_{5-x}Si_x$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la contribution de Ho au champ d'échange est de plus en plus marquée quand la forte contribution du métal 3d, le cobalt, diminue[113].Cette effet a été rencontré dans des divers composés, surtout dans ceux avec Gd [BUR97, BUR99].

[113] Voir les commentaires faits dans le sous chapitre 4.6.

4.9.3 Anisotropie magnétocristalline des composés $HoCo_{5-x}Si_x$

Les diffractogrammes de rayons X sur des échantillons $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1, orientés sous champ magnétique montrent que les plans parallèles à la surface de l'échantillon sont de type (00l), figure 4.64. Donc, à 300 K, la direction de facile aimantation (DFA) est parallèle à l'axe cristallographique **c** dans les deux composés.

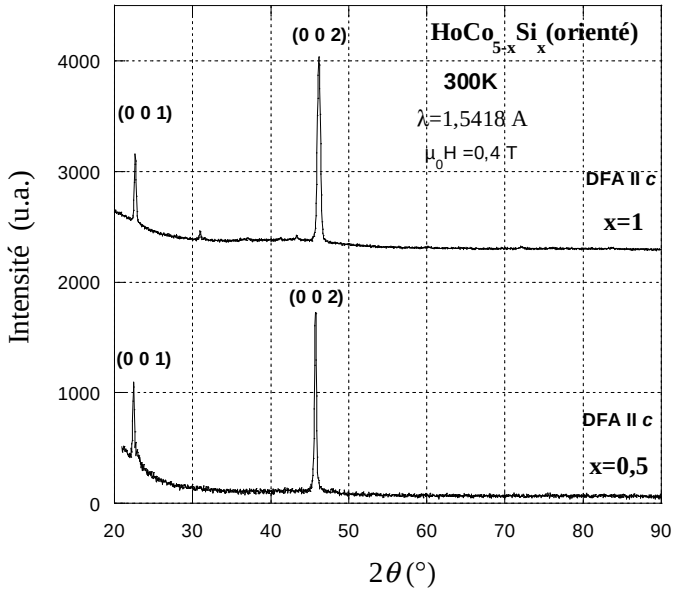


Figure 4.64 Diffractogrammes de rayons X sur $HoCo_{5-x}Si_x$ orientés sous champ magnétique à température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

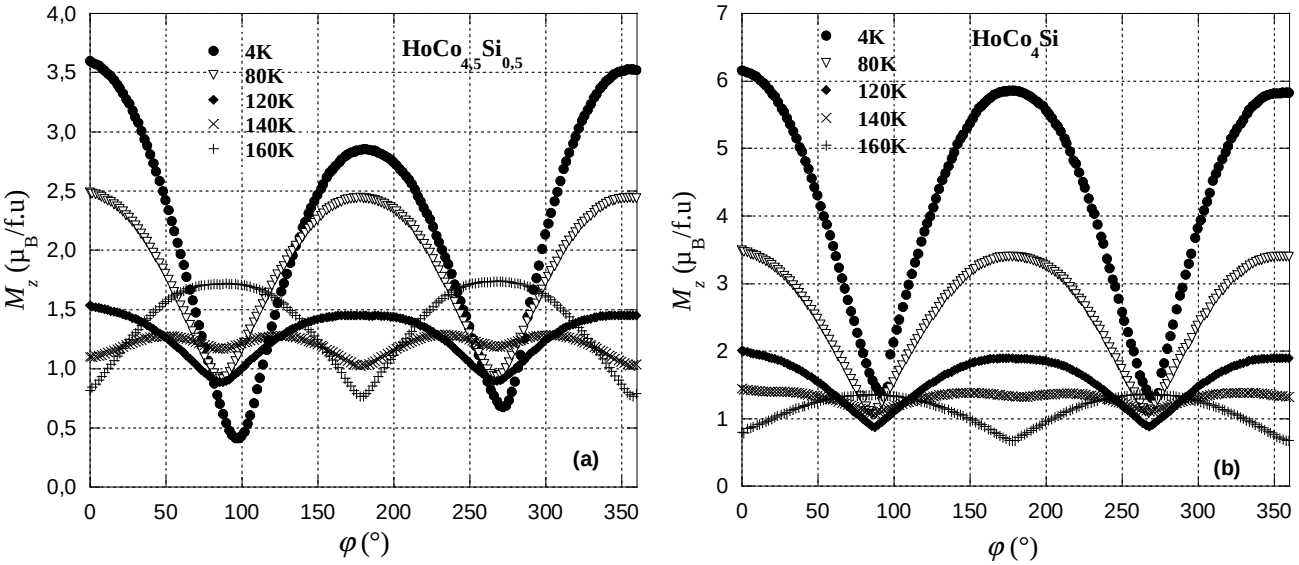


Figure 4.65 Variation angulaire de la composante M_z de l'aimantation dans les composés $HoCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 (**a**) et x=1 (**b**).

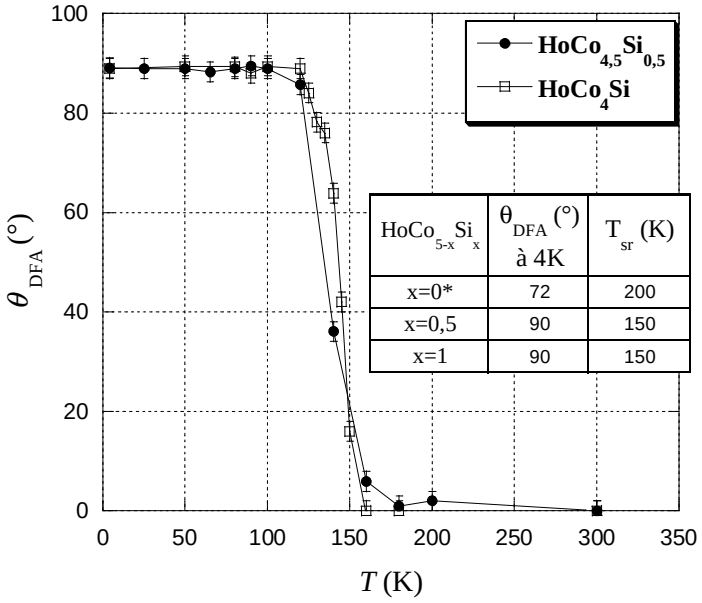


Figure 4.66 Evolution thermique de l'angle d'inclinaison de la DFA par rapport à l'axe **c** dans les composés $HoCo_{5-x}Si_x$. *Les valeurs pour x=0 sont prises de [DEC82].

L'évolution thermique de l'angle d'inclinaison de la direction de facile aimantation par rapport à l'axe **c**, $\theta_{DFA}(T)$ dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 a été déterminée à partir des mesures magnétiques polaires faites à diverses températures. Les échantillons ont été orientés à 300 K dans un champ magnétique de l'ordre de 0,4 T[114]. Quelques-unes des courbes enregistrées sont montrées dans la figure 4.65. Les évolutions thermiques $\theta_{DFA}(T)$, déduites des courbes précédentes, sont présentées dans la figure 4.66. Ces courbes montrent que les composés $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 ont une structure magnétique planaire à basse température et une structure magnétique axiale, orientée selon **c**, à haute température. La transition entre les deux structures a lieu relativement rapidement. L'intervalle de transition est centré autour de 150 K pour les deux composés (figure 4.66- tableau inclus). Un tel changement d'orientation de moment magnétique dans les systèmes binaires RCo_5 indique des contributions différentes des sous réseaux magnétiques à l'anisotropie magnétocristalline et une variation thermique différente des constantes d'anisotropie des sous réseaux. Les mesures faites sur $YCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1[115] ont montré que le cobalt a une anisotropie axiale et on suppose la même chose dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Par conséquent, le sous réseau de Ho aurait une anisotropie planaire. Elle dominerait à basse température alors que après 150 K l'anisotropie de Co serait dominante. Ces déductions sont cohérentes avec la situation trouvée dans $HoCo_5$ [DEC82]. L'holmium a une préférence planaire dans ce composé pendant que le cobalt a une anisotropie axiale. Mais dans $HoCo_5$, la réorientation de spin est de type structure conique à structure axiale. La structure conique apparaît à cause du fait que les moments magnétiques des deux sous réseaux ne sont pas colinéaires. L'augmentation de θ_{DFA} à 4 K dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 est cohérente avec la diminution de l'anisotropie magnétocristalline du sous réseau de Co que nous avons mis en évidence[116]. Mais la T_{sr} n'augmente pas avec la substitution (figure 4.66- tableau inclus) comme cela serait attendu si ces modifications étaient dues seulement à

[114] Pour des détails sur cette technique voir le chapitre 2, sous chapitre 2.6.2.
[115] Voir sous chapitre 4.2.
[116] Pour des détails sur l'anisotropie magnétocristalline du sous réseau de Co voir sous chapitre 4.2.

la diminution de l'anisotropie de Co. En réalité, T_{sr} diminue avec la substitution, ce qui indique que la présence de Si induit des modifications sur la variation thermique des constantes d'anisotropie des deux sous réseaux (Co et Ho).

Le fait que θ_{DFA} =0 ou 90° n'est pas une garantie que les moments magnétiques sont colinéaires. Rinaldi et al. [RIN79] indiquent que dans un système où l'interaction d'échange R-Co est plus grande que l'anisotropie, les moments magnétiques sont colinéaires quand θ_{DFA} =0 ou 90°. Mais dans $HoCo_5$, θ_{DFA} passe par 0° à T~90 K et cependant la structure n'est pas colinéaire [DEC82].

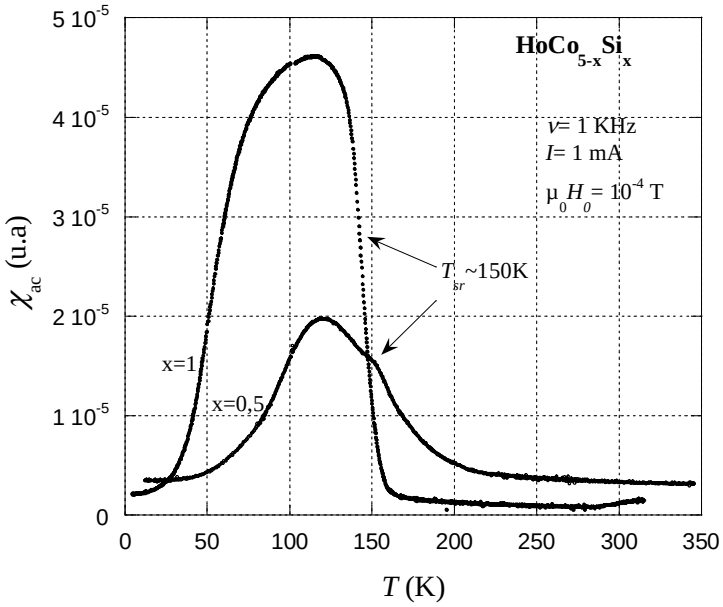


Figure 4.67 Mesure de susceptibilité en courant alternatif pour les composés $HoCo_{5-x}Si_x$ Les paramètres de mesure (l'intensité et la fréquence du courant) sont indiqués.

La substitution Ga/Co et Al/Co dans $HoCo_5$ a un effet similaire à celui observé dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 [ZLO02-1]. La seule différence enregistrée est le fait que T_{sr} est autour de 180 K, donc 30 K plus haute que dans $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Cette différence indique que la substitution Si/Co provoque des modifications du champ cristallin au niveau de l'atome Ho plus importantes que la substitution Al/Co ou Ga/Co. Cet effet différent sur le champ cristallin induit par les différents atomes de substitution peut être facilement compris si on tient compte du fait que la structure électronique de ces atomes est différente (Si = $[Ne]3s^2p^2$, Al= $[Ne]3s^2p^1$, Ga= $[Ar]3d^{10}4s^2p^1$).

Les mesures de susceptibilité magnétique alternative, χ_{ac}, indiquent la présence de transitions magnétiques vers 150 K dans les composés $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 (figure 4.67). En tenant compte de la température à laquelle celles-ci se manifestent, elles sont attribués à la réorientation de spin. A 1 KHz et dans un champ magnétique de 1 Gauss, la transition magnétique est très visible dans $HoCo_4Si$, mais moins visible dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ (figure 4.67). Ces réponses différentes enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales témoignent de la différence entre les composés, surtout au niveau de l'anisotropie[117].

[117] L'intensité du signal enregistré est dépendante de a) la « mobilité » du moment magnétique de suivre le champ magnétique oscillant (donc elle dépend de l'anisotropie), b) la valeur de l'aimantation (μ_B/f.u.), c) la quantité de composé mesuré et d) les paramètres externes utilisés : fréquence et amplitude du champ magnétique externe. Pour les cas discutés ici, les dépendances c) et d) sont les mêmes pour les deux composés.

4.9.4 Comportement paramagnétique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$

La dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité $\chi^{-1}(T)$ du composé $HoCo_4Si$ est représentée dans la figure 4.68. C'est une variation caractéristique pour un composé férrimagnétique. La dépendance est linéaire à haute température, ce qui a permis de calculer la constante de Curie (C) du composé. A partir de cette valeur nous avons évalué la constante de Curie du sous-réseau de Co (C_{Co}) dans l'hypothèse que le moment effectif de Ho est égal à celui de Ho^{3+} : $\mu_{eff/Ho}$=10,6 μ_B/atome de Ho (équations 4.11 et 4.13'). Puis en tenant compte de la valeur déduite de C_{Co}, le moment magnétique effectif du cobalt ($\mu_{eff/Co}$) a été évalué à 3,2(1) μ_B/atome de Co (équations 4.13').

Pour évaluer le degré de délocalisation du magnétisme du cobalt [RHO63, BUR95] dans $HoCo_4Si$, nous avons calculé le rapport $r = q_p/q_o$, comme dans le cas de composé YCo_4Si. La valeur trouvée est r = 2,04. Cette valeur indique un degré de délocalisation du magnétisme de Co plus important dans le composé $HoCo_4Si$ que dans les composés RCo_4Si avec R=Dy (r = 1,57) ou R=Tb (r = 1,98) ou pour le cobalt métallique (r = 1,32, [LAC99]). Il faut préciser que pour le calcul de q_o, $<\mu_{Co}>$ a été évalué de M_s à 4 K, dans l'hypothèse que $\mu_{Ho}= \mu_{Ho}^{3+}$. Mais en réalité $\mu_{Ho}< \mu_{Ho}^{3+}$, comme montré par la diffraction neutronique[118], donc en réalité pour $HoCo_4Si$, r doit être légèrement supérieur à 2,04.

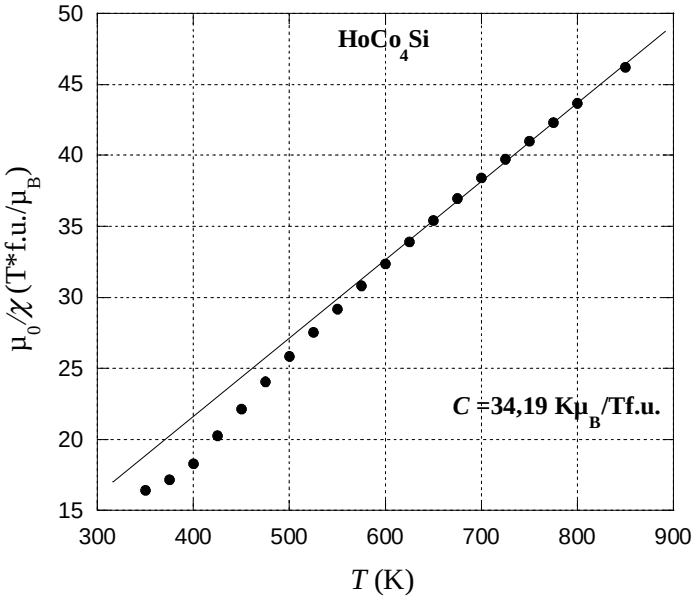


Figure 4.68 Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé $HoCo_4Si$.

L'analyse des courbes d'aimantation faites aux températures plus grandes que celle de Curie, $T>T_c$, en accord avec la relation (4.7) nous montre l'absence d'impuretés magnétiques ordonnées. Seule la phase paramagnétique $HoCo_4Si$ est présente. Cela est en bon accord avec la mesure faite en champ magnétique fixe avec la balance magnétique de type Faraday.

En ce qui concerne le composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, la température de Curie élevée de ce composé et la limitation expérimentale (la température maximale pour mesures $M(H)$ est de 900 K) n'ont pas permis la détermination des paramètres paramagnétiques de ce composé.

[118] Voir le sous chapitre suivant

4.9.5 Etude par diffraction neutronique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$

Une étude fouillée du magnétisme microscopique des composés $HoCo_{5-x}Si_x$ x= 0,5 et 1 a été faite en utilisant la diffraction des neutrons sur poudre. Les mesures sont faites à 2,52Å en utilisant le diffractomètre D1B situé à l'Institut Laue Langevin, Grenoble.

Etude de $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$

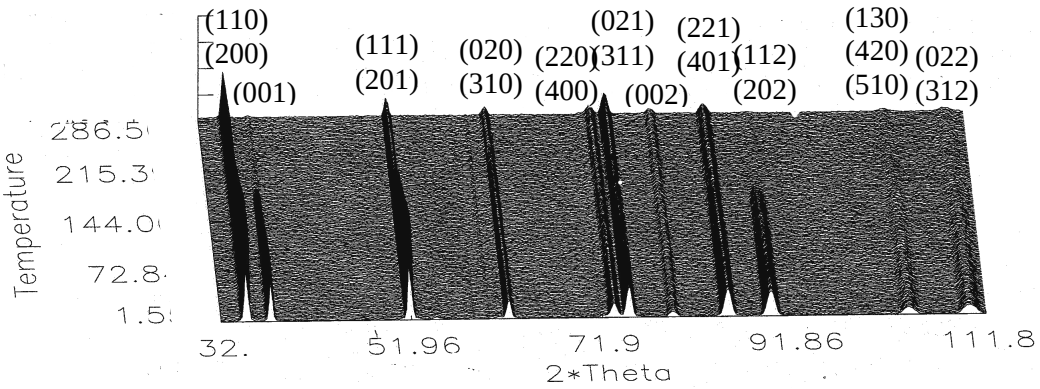


Figure 4.69. Thermo diffractogramme neutronique du composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$. Les plans de diffraction qui contribuent à l'intensité d'un pic sont indexés en orthorhombique.

En ce qui concerne le composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ des diffractogrammes ont été enregistrés entre 1,5 K et 800 K. Les diffractogrammes enregistrés entre 1,5 K et 286 K sont montrés dans la figure 4.69. L'affinement des diffractogrammes indique que :

a) à T<150 K, le composé a une symétrie structurale et magnétique orthorhombique (Cmmm), la structure magnétique est ferrimagnétique colinéaire avec les moments disposés selon l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$.
b) pour 150 K<T<180 K, les moments magnétiques se réorientent de l'axe $\mathbf{a}_{Cmmm}$ vers l'axe $\mathbf{c}_{Cmmm}$. Pendant cette réorientation la structure férrimagnétique reste colinéaire. La rotation a lieu hors plan $(\mathbf{a}, \mathbf{c})_{Cmmm}$ (la variation de $\theta_{Co/Ho}$ est accompagnée par une variation du $\varphi_{Co/Ho}$[119]), plus précisément dans l'angle dièdre formé par les plans $(\mathbf{a}, \mathbf{c})_{Cmmm}$ et $(\mathbf{a}, \mathbf{c})_{P6/mmm}$. Il est posible que les rotations dans le plan et celle vers l'axe **c** soient légèrement decouplées.
c) pour 180 K<T< 700 K, la structure à une symétrie hexagonale (P6/mmm), le couplage magnétique reste ferrimagnétique, la structure magnétique est toujours colinéaire, mais les moments magnétiques sont orientés selon l'axe $\mathbf{c}_{P6/mmm}$.
d) pour T >700 K, la structure a une symétrie hexagonale, mais aucune structure magnétique n'est détectée, ce qui est en accord avec les mesures magnétiques qui indiquent que le composé est paramagnétique dans cet intervalle.

Les résultats d'affinement à 2 et 300 K sont montrés dans le tableau 4.32. Le diffractogramme affiné à 2 K peut être vu dans la figure 4.70.

[119] $\theta_{Co/Ho}$ est l'angle entre le moment magnétique de Co /Tb et l'axe cristallographique $\mathbf{c}_{Cmmm}$. $\varphi_{Co/Ho}$ est l'angle entre le moment magnétique de Co /Tb et l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$.

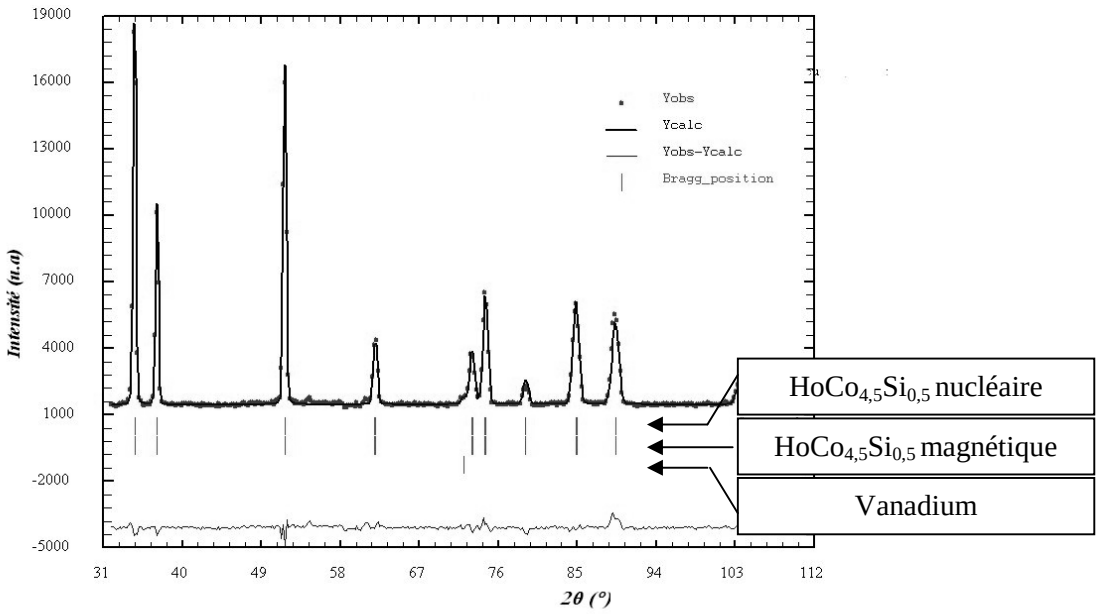


Figure 4.70. Diffractogramme neutronique du composé $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ à 2 K. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1B (λ =2,52 Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par de petits cercles. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les trois séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé et les positions des pics nucléaires du vanadium. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

La description des deux structures cristallographiques (orthorhombique et hexagonale), ainsi que la transition entre elles ont été présentées dans le sous chapitre 3.3. Le changement de symétrie a lieu dans le même temps que la réorientation de spin, ce qui indique que le déplacement des atomes de Co situés dans le plan de base (**a**, **b**) est lié à l'orientation des moments magnétiques. Comme la réorientation de spin est le phénomène attendu (il existe dans $HoCo_5$) et que le composé parent à une structure hexagonale à toutes les température, on conclut que le changement de structure est dû à la réorientation de spin et non pas l'inverse.
L'évolution thermique de la structure magnétique (des moments magnétiques et de l'angle d'inclinaison des moments magnétiques) est montrée dans les figures 4.71 et 4.72. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures magnétiques. La différence entre l'aimantation totale déterminée par diffraction de neutrons et l'aimantation spontanée (tableau 4.32) est due à la surestimation de moments magnétiques déterminés par diffraction de neutrons sur poudre en raison de la faible sensibilité de la méthode à la polarisation négative des électrons de conduction. Ce phénomène a été observé aussi dans le cas des composés YCo_5[120] [SCH80] et $YCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1].

[120] La polarisation négative est évaluée à $-1\mu_B$/f.u. dans YCo_5 [SCH80].

Paramètres	**$HoCo_{4,5}Si_{0,5}$**		**$HoCo_4Si$**
T (K)	2K	300K	2K
Instrument	D1B	D1B	D1B
λ (Å)	2,52	2,52	2,52
Groupe d'espace	Cmmm	P6/mmm	Cmmm
a (Å)	8,458(2)	4,9028(6)	8,502(2)
b (Å)	4,897(1)	4,9028(6)	4,921(1)
c (Å)	3,9552(4)	3,9575(5)	3,928(5)
Site de Ho	2a	1a	2a
Sites de Co	4g 2c 4f	2c 3g	4g 2c 4f
Site de Si	2c 4f	3g	2c 4f
x_{4g}	0,685(5)	-	0,676(6)
Site *1a* (%R)	100	100	100
Site *4g* (%Co)	100	100	100
Site *2c*(%Co)	83,3	83,3	66,6
Site *2c* (%Si)	16,7	16,7	33,4
Site *4f* (%Co)	83,3	83,3	66,6
Site *4f* (%Si)	16,7	16,7	33,4
Modèle magnétique	ferri	ferri	ferri
$\mu_{Ho(2a)}$ (μ_B)/ $\mu_{Ho(1a)}$ (μ_B)	-8,5(2)	-2,6(1)	-7,9(2)
$\mu_{Co(4g)}$ (μ_B)/ $\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,43(5)	1,3 (1)	0,95(5)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B / $\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	1,81(5)	1,74(7)	1,22(7)
$\mu_{Co(4f)}$ (μ_B)	1,81(5)		1,22(7)
$\theta_{Co/Ho}$ (°)	93(2)	5(2)	90
$\varphi_{Co/Ho}$ (°)	0	0	0
R_{wp} (%)	10,7	21,1	11,5
R_B (%)	5,12	4,54	9,35
R_{mag} (%)	3,72	5,38	4,24
χ^2 (%)	6,12	2,12	12,9
θ_{DFA} (°)	90	0	90
M (μ_B/f.u.)	1,1(5)	4,3(5)	2,5(5)
M_s (μ_B/f.u.)	3,15	1,96	5,38

Tableau 4.32 Caractéristiques structurales et magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors des affinements de Rietveld des diagrammes neutroniques des composés $HoCo_{5-x}Si_x$. Pour detailles sur les caracteristiques des site voir le tableau 1.1 a pour la symetrie P6/mmm et le tableau 3.7 pour la symetrie Cmmm. « μ…(μ_B)/ $\mu_{....}$(μ_B) » indique « le moment affiné dans Cmmm / le moment affiné dans P6/mmm ». θ_{DFA} est l'inclinaison calculée de l'aimantation résultante par rapport à l'axe **c**. *M* est le module de l'aimantation résultante, calculé pour une formule unité des valeurs des moments magnétiques obtenues par affinement. M_s est l'aimantation spontanée déterminée par mesures magnétiques.

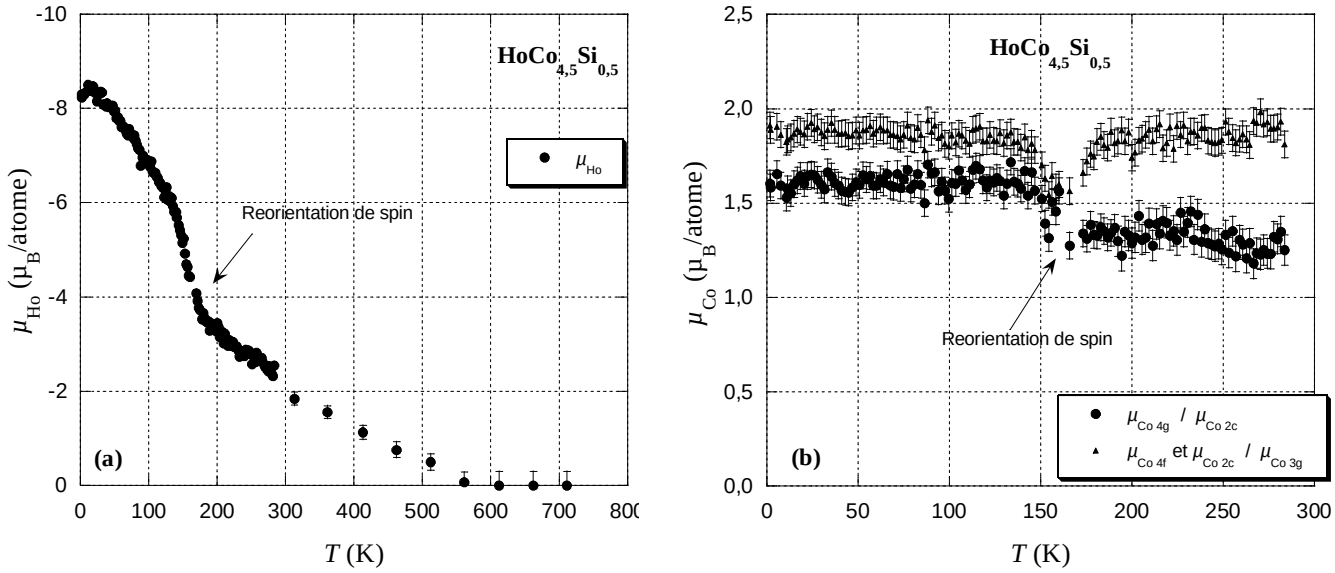


Figure 4.71 Variation thermique des moments magnétiques de **a)** Ho et **b)** Co dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ obtenue par diffraction neutronique (notation des sites en Cmmm / P6/mmm).

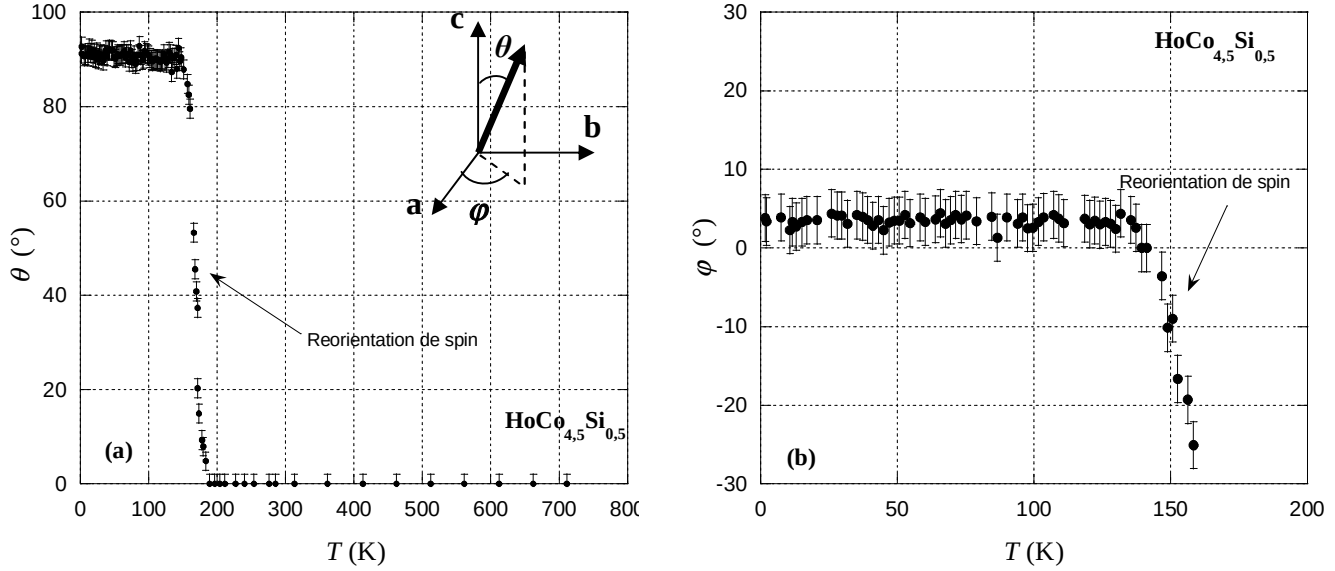


Figure 4.72 Variation thermique de l'angle d'inclinaison des moments magnétiques par rapport à **: a)** l'axe $\mathbf{c}_{Cmmm/P6/mmm}$ et **b)** l'axe $\mathbf{a}_{Cmmm}$ dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ obtenue par diffraction neutronique.

Dans le composé $HoCo_5$ la structure cristalline et celle magnétique ont une symétrie hexagonale (P6/mmm) [DEC82]. L'étude de diffraction des neutrons montre que ce composé a une structure ferrimagnétique dans tout l'intervalle d'ordre magnétique. A $T < 200\,K$, la structure magnétique est conique non colinéaire, avec les moments magnétiques situés dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{c})_{P6/mmm}$ [DEC82]. La structure magnétique devient colinéaire après 200 K et les moments magnétiques sont orientés selon l'axe cristallographique $\mathbf{c}_{P6/mmm}$. Les résultats obtenus par diffraction de neutrons sur $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$ montrent que la présence de Si induit

modifications importantes au niveau de la structure cristalline et magnétique par rapport à $HoCo_5$:

a) L'introduction de Si provoque un changement d'orientation des moments magnétiques (figure 4.73) à $T<T_{sr}$.

b) La disposition particulière des moments magnétiques induit le « rapprochement » des atomes de Co, situés dans le plan de base (**a**, **b**), des atomes de Ho. Cela a comme conséquence un changement de la symétrie de P6/mmm à Cmmm.

c) L'introduction de Si fait que la structure férrimagnétique est colinéaire dans tout l'intervalle d'ordre magnétique, ce qui indique une augmentation de l'interaction d'échange Co-Ho par rapport à l'anisotropie magnétocristalline.

d) Le moment magnétique de Ho diminue suite à la substitution Si/C, $\Delta\mu_{Ho} = (\mu_{Ho}^{HoCo_5} - \mu_{Ho}^{HoCo_{4,5}Si_{0,5}}) \sim 1{,}5\ \mu_B$/at. à 2 K

e) La réorientation de spin induit une modification de la symétrie cristalline

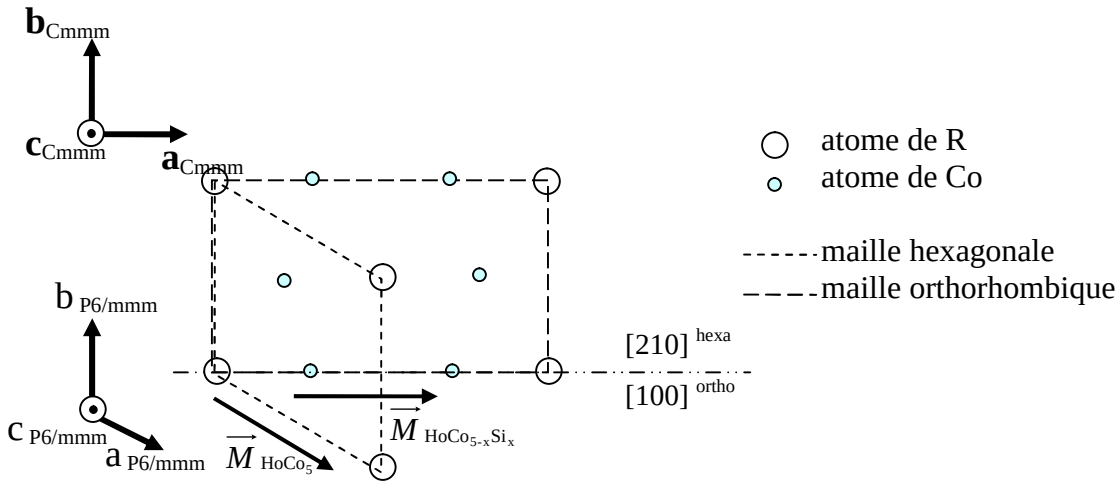


Figure 4.73 Orientation de l'aimantation à 2 K dans $HoCo_5$ et $HoCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1.

L'intervalle de réorientation de spin diminue avec la substitution Si/Co. Dans le contexte de la diminution de l'anisotropie de Co avec la substitution Si/Co, observé dans $YCo_{5-x}Si_x$[121], la diminution de l'intervalle de réorientation de spin indique que l'anisotropie de Ho est aussi influencée par la substitution Si/Co.

Les évolutions thermiques de μ_{Ho} et μ_{Co} ont des particularités intéressantes (figures 4.71 a et b). Le μ_{Co2c} diminue avec la réorientation de spin, ce qu'indique une anisotropie du moment magnétique d'atome de Co situé sur le site 2c (P6/mmm). Une diminution de la contribution orbitale au μ_{Co2c} peut être la cause de cette anisotropie. Cette situation est totalement différente de celle observée dans YCo_5, composé dans lequel la contribution orbitale à μ_{Co2c} est maximale quand μ_{Co2c} est orienté selon l'axe $\mathbf{c}_{P6/mmm}$ [ALA81]. Le moment de cobalt μ_{Co3g} ne semble pas être affecté par la modification de l'orientation. La faible diminution de μ_{Co3g} pendant la réorientation peut être lie à une difficulté d'affinement dans cet intervalle. Il est remarquable que $\mu_{Co3g} > \mu_{Co2c}$ dans tout l'intervalle thermique. En ce qui concerne le $\mu_{Ho,}$ il

[121] Voir le sous chapitre 4.2.3.

manifeste aussi une anisotrope, car il diminue à la réorientation de spin. Ce phénomène peut être liée à la diminution de la contribution orbitale à μ_{Ho}. Un comportement similaire de μ_{Ho} avec l'orientation a été observé dans $HoCo_5$ [KEL83].

Etude de $HoCo_4Si$

Le composé $HoCo_4Si$ a une structure magnétique similaire à celle trouvée dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, à basse température. Les résultats d'affinement à 2 K sont montrés dans le tableau 4.32 et l'évolution thermique des paramètres magnétiques jusqu'à 150 K est montrée dans les figures 4.74 et 4.75. Le couplage dans les sous réseaux est ferromagnétique, tandis que entre les sous réseaux de Ho et Co il est ferrimagnétique. A 2 K les moments magnétiques sont colinéaires et orientés selon l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{Cmmm}$ (figure 4.73). Le moment de Ho est très affecté par la substitution : $\Delta\mu_{Ho} = (\mu_{Ho}{}^{HoCo_5} - \mu_{Ho}{}^{HoCo_4Si})$ ~ 2 μ_B/at. Cette réduction est probablement la conséquence, à la fois, de la réduction du champ d'échange et de la modification du champ cristallin induite par la présence de Si. Les moments de Co sont aussi diminués par rapport à $HoCo_5$, phénomène induit par la diminution du champ d'échange mais aussi à l'hybridation d-p. Les valeurs de μ_{Co} déterminées sont supérieures aux μ_{Co} rencontrées dans YCo_4Si (tableau 4.32 et 4.4), ce qui indique la contribution de l'interaction Co-Ho au splitting de la bande 3d. Une différence entre les valeurs μ_{Co} obtenues sur les différents sites est observée (tableau 4.32) et elle est mise sur la différence du nombre des voisins magnétiques.

La diminution thermique de μ_{Ho} est plus marquée dans $HoCo_4Si$ que dans $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, signe d'une diminution de l'interaction Ho-Co plus importante dans $HoCo_4Si$. Ce fait est en accord avec la diminution de champ d'échange total avec le taux de substitution[122]. A partir de 135 K une réorientation des moments magnétiques a été observée dans composé $HoCo_4Si$ (figure 4.75), ce qui est en accord avec les résultats des mesures magnétiques polaires (figure 4.66). La rotation de l'axe $\mathbf{a}_{Cmmm}$ vers l'axe $\mathbf{c}_{Cmmm}$ a lieu dans le plan ($\mathbf{a}_{Cmmm}$, $\mathbf{c}_{Cmmm}$). La réorientation des moments magnétiques est accompagnée par un changement de symétrie cristalline de orthorhombique à hexagonale, comme cela a été présenté précédemment au chapitre 3.3.2.

[122] Voir le sous chapitre 4.9.1.

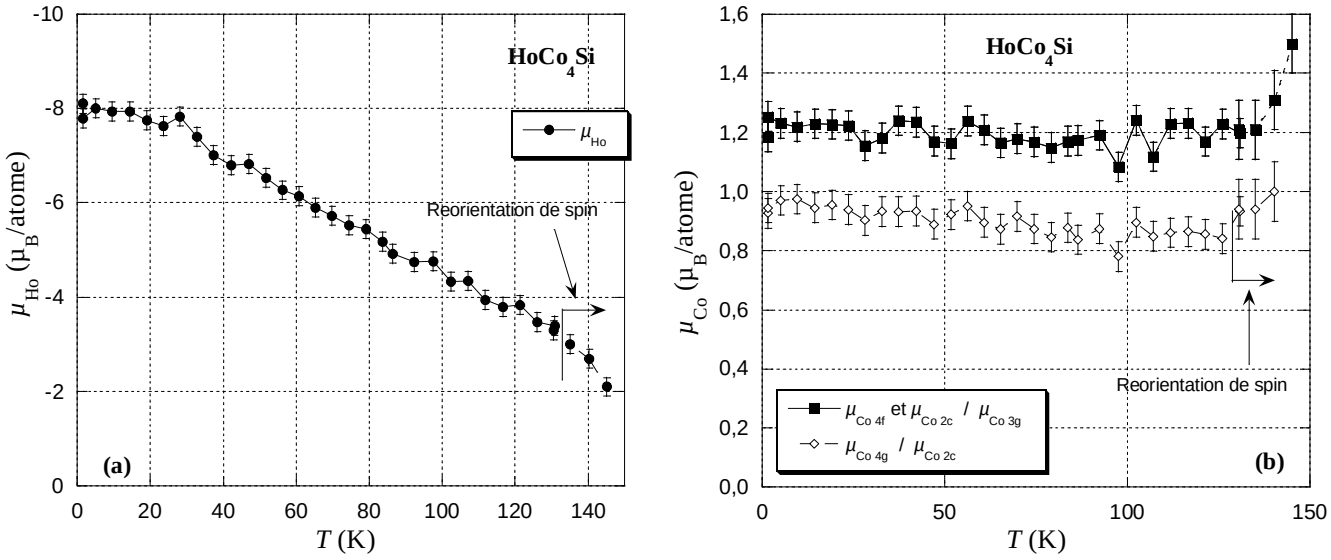


Figure 4.74 Variation thermique des moments magnétiques de **a)** Ho et **b)** Co dans $HoCo_4Si$ obtenue par diffraction neutronique (notation des sites en Cmmm / P6/mmm).

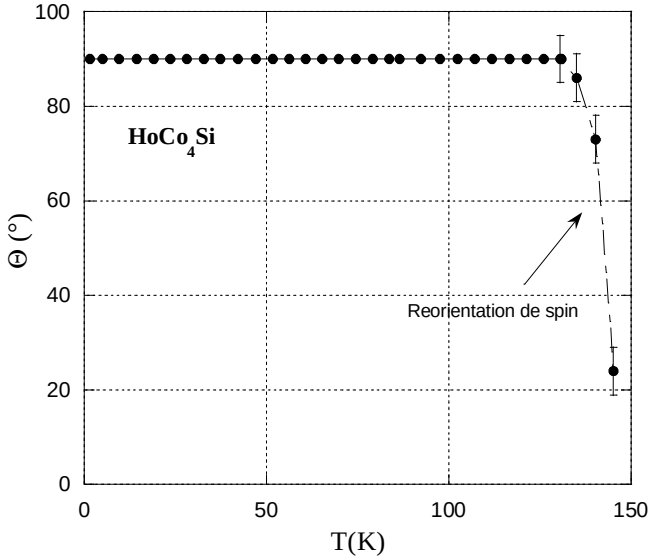


Figure 4.75 Variation thermique de l'angle d'inclinaison des moments magnétiques par rapport à l'axe **c** dans $HoCo_4Si$ obtenue par diffraction neutronique.

4.10 Caractérisation magnétique des composés intermétalliques $ErCo_{5-x}Si_x$

4.10.1 Température d'ordre magnétique des composés $ErCo_{5-x}Si_x$

La mesure thermomagnétique faite sur un échantillon de $ErCo_4Si$ indique des transitions ordre désordre magnétiques distinctes au chauffage et au refroidissement de l'échantillon (figure 4.76). Elles sont attribuées à des transitions ordre désordre magnétique (*M* est nul après la transition). La température de ces transitions a été déterminée de la variation $M^2(T)$ en accord avec l'approximation du champ moléculaire. La température déterminée de la courbe en chauffant est attribuée au composé $ErCo_4Si$ pendant que celle déterminée de la courbe en refroidissant est attribuée à $ErCo_{4.18}Si_{0.82}$ en tenant compte du fait que T_c(x) dans la série $ErCo_{5-x}Si_x$ x=0, 0,5 et 1 est linéaire (figure 4.77)[123]. Les valeurs obtenues sont marquées dans le tableau 4.33. On peut voir dans ce tableau et la figure 4.77 que la substitution Si/Co dans $ErCo_5$ provoque une réduction de T_c ce qui indique une diminution de l'interaction d'échange Co-Co proportionnelle avec le taux de substitution. Cette diminution n'est pas inattendue si on tient compte des propriétés magnétiques observées dans les composés homologues avec Y[124]. Les températures de Curie des composés homologues avec Er et Y ne sont pas très différentes, quel que soit le taux de substitution (figure 4.77). Ce fait indique une faible influence des ions magnétiques Er^{3+} sur l'interaction d'échange Co-Co. Cette situation est différente de celle observée dans les composés avec Gd[125].

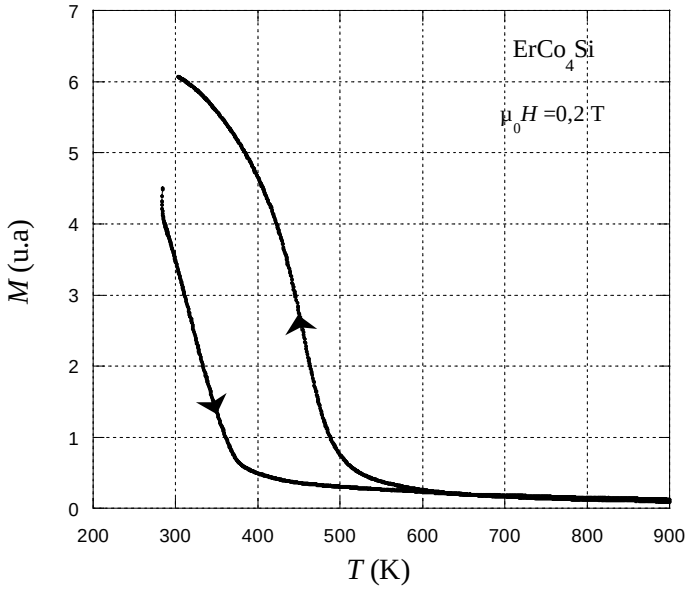


Figure 4.76 Courbes thermomagnétiques des composés $ErCo_{5-x}Si_x$ [126].

[123] Voire chapitre 3, sous chapitre 3.2.
[124] Voir sous chapitre 4.2.
[125] Voir sous chapitre 4.6.1.
[126] La mesure thermomagnétique est faite de manière continue : la température monte de 20 à 827°C et puis elle descend, donc la collecte des données en montant la température et celle en descendant est faite successivement sur le même échantillon. La mesure dure environ 13 heures et l'échantillon reste environ 7 heures aux températures *T*>400°C.

Composé	$ErCo_4Si$	$ErCo_{4,18}Si_{0,82}$	$ErCo_{4,5}Si_{0,5}$*	$ErCo_5$**	$ErCo_4Ga$*	$ErCo_4Al$*
T_c (K)	336(5)	474(5)	713(5)	986	~500	~500

Tableau 4.33 Températures de Curie des composés $ErCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga, *[ZLO02-1], **[LEM66].

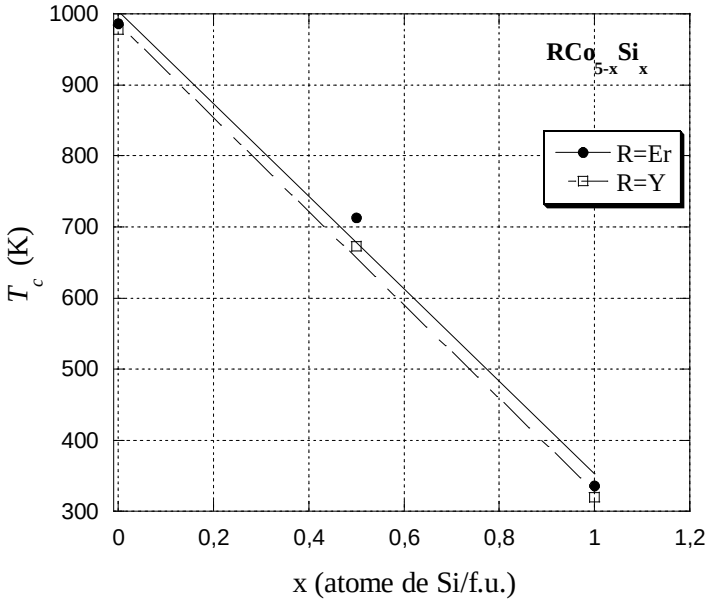


Figure 4.77 Evolution de la température de Curie dans le séries $RCo_{5-x}Si_x$, R= Y et Er.

L'effet de la substitution Si/Co dans $ErCo_5$ sur T_c est plus important que l'effet de la substitution avec Al et Ga, car dans ces cas là les températures trouvées sont 164 K plus grandes que celle trouvée pour le composé homologue avec Si (tableau 4.33). Comme discuté avant[127], cette différence peut être due à des intégrales d'échanges Co-Co et probablement spins de Co différents dans des composés $ErCo_4M$ homologues.

4.10.2 Mesures d'aimantation du composé $ErCo_{5-x}Si_x$

La courbe thermomagnétique de $ErCo_4Si$ faite à T<300 K indique la présence d'une compensation (figure 4.78 a). Cela indique que $ErCo_4Si$ a un comportement férrimagnétique, comme $ErCo_{5-x}Si_x$ x=0 et 0,5 [OKA73, ZLO02-1]. Il faut mentionner que, dans les deux derniers composés, la compensation des aimantations des sous réseaux de Co et Er n'est pas rapportée dans la littérature [LEM66, VEL68, OKA73, DEC82, ZLO02-1]. Dans le cas de $ErCo_5$, la courbe $M_s(T)$ rapportée par Okamoto et al. [OKA73] ne présente pas de signe de compensation. Les mesures de diffraction neutronique montrent que $M_{Er} \cong M_{Co}$ à 4,2 K [YAK78], mais l'évolution M_s(x) dans $ErCo_{5-x}Ni_x$ [YOS91], à la même température, indique la dominance de M_{Co} pour x=0[128]. En ce qui concerne le $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$, d'après les mesures

[127] Sous chapitre 4.2.1
[128] Dans les deux études l'excès de Co est similaire ($ErCo_{5,6}$ en [YAK78] et $ErCo_{5,5}$ [YOS91]).

neutroniques faites à 2 K, (M_{Er}-M_{Co})= 0,2(7) μ_B/f.u. [ZLO02-1]. Donc, dans ce composé aussi, il est impossible d'établir la dominance à basse température. Les mesures neutroniques faites sur le même composé à 300 K indiquent la dominance de M_{Co} [ZLO02-1]. La courbe thermomagnétique faite à 0,1 T sur $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ suggère l'existence d'une compensations à T<100 K (figure 4.78 b). Un tel point serait attendu si on tient compte du fait que M_{Co} diminue avec la substitution[129] favorisant donc l'apparition de point de compensation, comme il a été vu dans le cas des composés avec Gd[130]. D'un autre coté dans $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ le moment magnétique de Er diminue aussi (6,8(2)μ_B/f.u. à 2 K [ZLO02-1]). Une telle réduction de μ_{Er} est aussi observée dans $ErCo_{5-x}Ni_x$ [DRZ85], mais quand même une compensation est observée à partir de x=0,44 [YOS91] (donc M_{Er} >M_{Co} à 4,2 K à partir de x=0,44). L'apparition du point de compensation dans $ErCo_4Si$ est cohérente avec la diminution importante de M_{Co} observée dans YCo_4Si. Il faut préciser que les études sur ErCo4M, M=Al et Ga n'indique pas des températures de compensation dans ces composés [ZLO02-1].

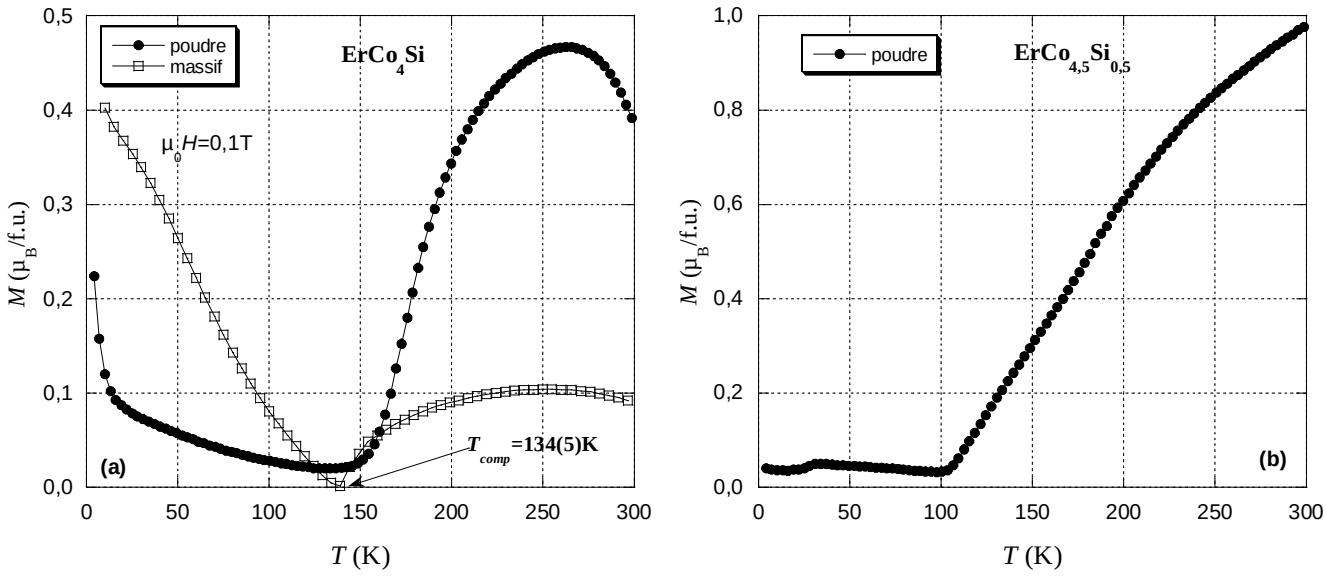


Figure 4.78 Evolution thermique de l'aimantation des composés $ErCo_{5-x}Si_x$ **a)** x=0,5, échantillon « vierge » et **b)** x=1, échantillon « vierge » [131] en poudre et échantillon massif soumis à un champ de 10 T avant cette mesure.

Les courbes de première aimantation enregistrées sur $ErCo_4Si$ entre 4 et 150 K indiquent un processus d'aimantation en deux étapes (figure 4.79). A 2 K et 4 K, les dérivés des courbes de première aimantation, dM(H)/dH , montrent l'existence de deux pics à chaque température. Dans la figure 4.80 est montré le cas à 2 K et les champs critiques sont marqués dans le tableau 4.34. Ces pics correspondent à deux processus d'augmentation rapide de l'aimantation. A T>10 K, les dérivées dM(H)/dH présentent un seul pic, indiquant un seul changement de courbure. Il est assez visible même sur les courbes M(H) que l'aimantation augmente peu à bas champ et une fois qu'elle dépasse ue valeur seuil (H_s) l'aimantation augmente rapidement

[129] Voir le chapitre 4.2.2.
[130] Voir le chapitre 4.6.2.
[131] Echantillons non soumis au champ magnétique auparavant.

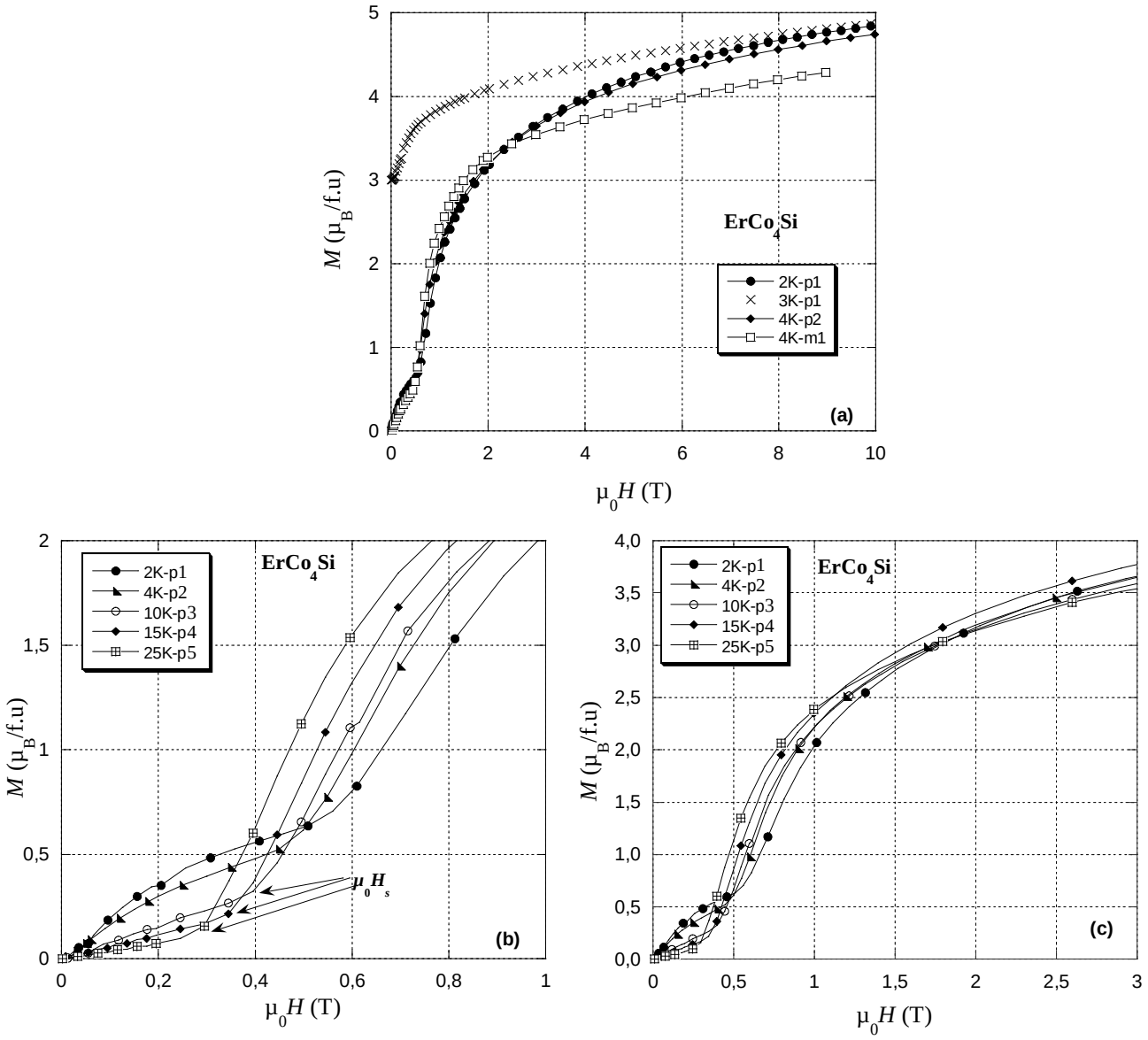


Figure 4.79 Courbes d'aimantation de $ErCo_4Si$ à basse température : **a)** les courbes entières, **b)** et **c)** montrent des régions détaillées de ces courbes. Le type d'échantillon est marqué : p=échantillon en poudre et m=échantillon massif. Les chiffres indiquent des échantillons distincts.

avant de rentrer dans le palier de saturation (après ~2,5 T). Ce comportement des courbes à T>10 K peut être lié à l'ancrage des parois de Bloch. Le champ H_s diminue avec l'augmentation de la température, mais il disparaît seulement vers 300 K. En ce qui concerne les courbes $M(H)$ à T<10 K, elles ressemblent à celle d'un composé pour lequel le déplacement des parois de Bloch a lieu par nucléation et ancrage de manière successive.

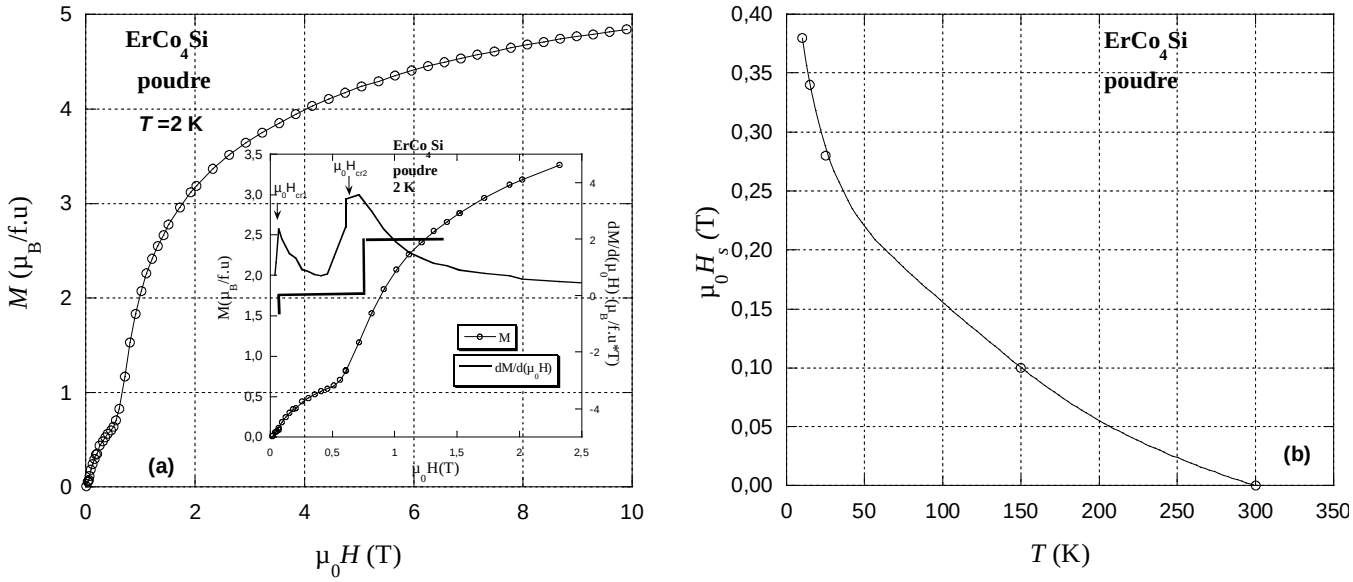


Figure 4.80 a) Courbe d'aimantation de $ErCo_4Si$ à 2 K. La partie de la courbe en champ faible est détaillée dans l'insert, accompagnée par sa dérivée. **b)** L'évolution du champ seuil avec la température.

T (K)	$\mu_0 H_{cr1}$ (T)	$\mu_0 H_{cr2}$ (T)
2	0,06	0,62
4	0,04	0,6

Tableau 4.34 Champs critiques dans $ErCo_4Si$.

La mesure faite à 4 K sur un échantillon orienté sous champ magnétique de ~ 0,4 T à 300 K est montrée dans la figure 4.81. Une transition est visible à 0,61 T quand le champ externe est parallèle avec la direction de facile aimantation. La DFA de $ErCo_4Si$ est selon l'axe **c** à 300 K et aussi à 2 K[132]. Il semble que le phénomène observé dans $M(H)$ à T < 10 K est dépendant de la direction du champ externe. Ce comportement pourait suggèrer l'existence d'une transition métamagnétique. Mais, dans ce cas, la transition n'est pas de ferri à ferromagnétique, puisque le composé est ferrimagnétique à bas comme à haut champ. Des transitions métamagnétiques selon DFA entre des configurations ferri ont été observées dans des composés avec une anisotropie uni axiale et des champs d'échange forts (ex. $DyCo_2Si_2$ [IWA90, GIG91]. D'habitude ces transitions ont lieu aux champs magnétiques importants, ce qui n'est pas le cas dans $ErCo_4Si$. Il est donc peu probable que la transition observée dans $M(H)$ de $ErCo_4Si$ à bas champ soit une transition métamagnétique de ce type. Une autre cause envisageable pour le comportement de $M(H)$ à T < 10 K est une structure magnétique non colinéaire ($\theta_{Er} > \theta_{Co}$) dans cet intervalle de température[133]. Mais la diffraction des neutrons faite sur $ErCo_4Si$ n'indique pas une telle situation[134].

[132] Voir les sous chapitres 4.10.3 et 4.10.4.
[133] $\theta_{Er/Co}$ = les angles d'inclinaison μ_{Er} et μ_{Co} par rapport à l'axe **c**.
[134] Voir les sous chapitre 4.10.4.

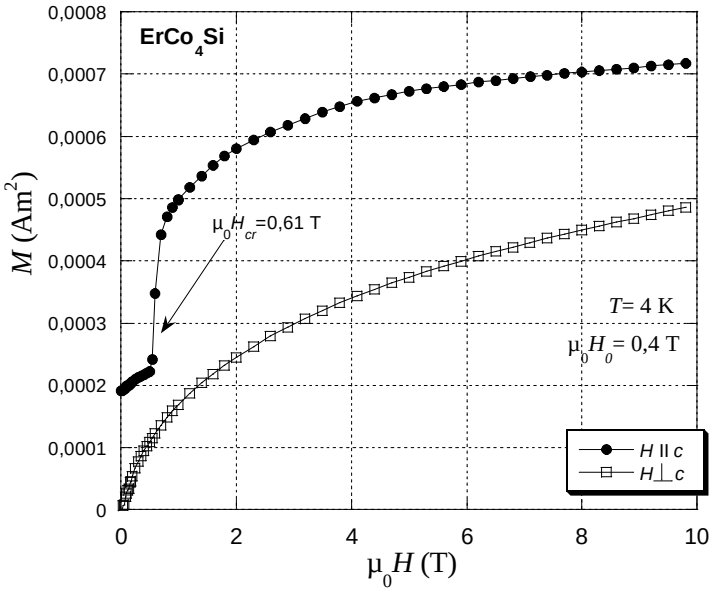


Figure 4.81 Courbes d'aimantions sur un échantillon de $ErCo_4Si$ orienté en champ magnétique.

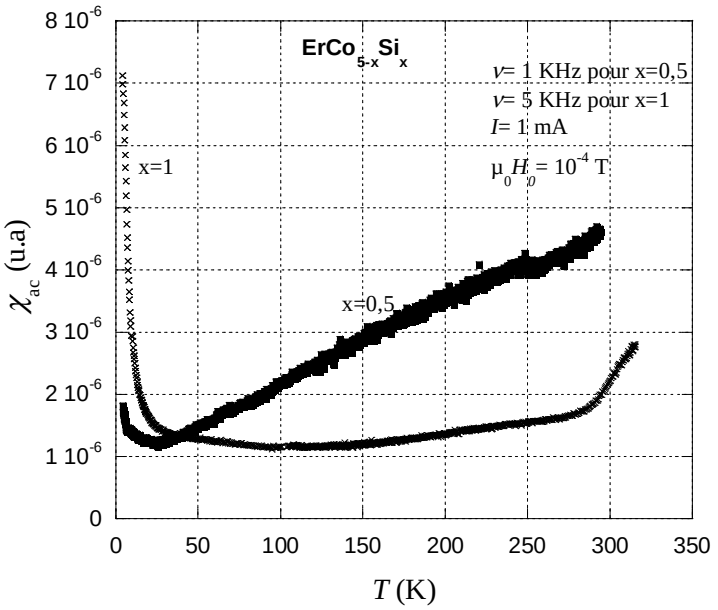


Figure 4.82 Mesure de susceptibilité en courant alternatif pour les composés $ErCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1. Les paramètres de mesures (l'intensité et la fréquence du courant et l'amplitude du champ magnétique) sont indiqués.

La courbe thermomagnétique $M(T)$ enregistrée à 0,1 T (figure 4.78) sur les échantillon $ErCo_4Si$ « vierge » en poudre a une forme particulière. Puisque le champ externe est faible, cette courbe caractérise l'état de l'échantillon avant la transition observée en champ magnétique (donc l'état « naturel »). Le composé est ferrimagéntique et $M_{Er}>M_{Co}$ à 2 K, donc une diminution de $M(T)$ est attendue à cause de la variation thermique M_{Er} (T) et M_{Co} (T). Mais la variation $M(T)$ enregistrée dans μ_0H=0,1 T n'a pas la forme attendue pour un

composé ferrimagnétique. L'aimantation a une chute entre 4 ÷13 K, puis elle diminue lentement. Un comportement similaire a été observé dans $\chi_{ac}(T)$ (figure 4.82) entre 4÷24 K. Ces comportements peuvent être dus à :

1) une diminution brusque du module de l'aimantation, M^{ErCo_4Si} avec la température.
2) une augmentation brusque de l'anisotropie magnétocristalline avec la température
3) les facteurs (1) et (2) simultanément.

Vu la faiblesse du champ magnétique de mesure, dans le deux cas, la température très basse et le fait que la structure magnétique semble être colinéaire, disposée selon **c** dans l'intervalle de la transition, on exclut la variation du module M^{ErCo_4Si} comme cause pour les transitions observées dans $M(T)$ et $\chi_{ac}(T)$. On considère que ces transitions sont, plus probablement, dues à une augmentation de l'anisotropie magnetocristalline. Un tel phénomène pourrait expliquer aussi le changement du processus d'aimantation en champ faible à basse température.

Les particularités magnétiques observées dans $ErCo_4Si$ sont rencontrées aussi dans le composé $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$, mais elles sont moins prononcées.

A notre connaissance, aucun des phénomènes présentés n'a été rapporté dans $ErCo_5$, $ErCo_4Ga$ ou $ErCo_4Al$. Il est donc évident que la substitution Si/Co dans $ErCo_5$ induit des modifications assez particulières. Ces modifications ne peuvent pas être expliquées seulement par la réduction de M_{Co} et la diminution de l'interaction d'échange Co-Co. Il est très probable que la présence de Si induise des modifications très importantes au niveau du champ cristallin, surtout au niveau du site de Er.

4.10.3 Anisotropie magnétocristalline de $ErCo_4Si$

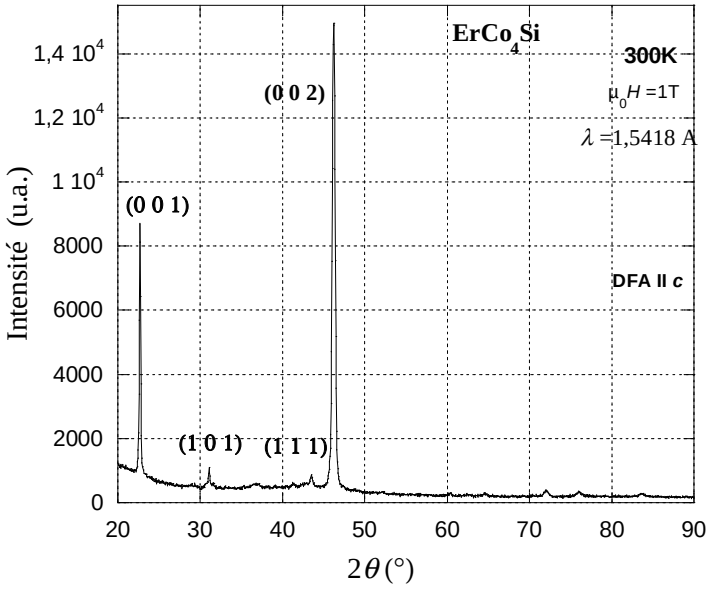


Figure 4.83 Diffractogramme de rayons X sur un échantillon $ErCo_4Si$ orienté sous champ magnétique à la température ambiante. L'indexation des pics est faite dans la symétrie hexagonale (P6 /mmm).

Le diffractogramme de rayons X sur un échantillon orienté sous champ magnétique à la température ambiante montre que les plans parallèles à la surface sont de type (00l), figure 4.83. En conséquence, à 300 K la direction de facile aimantation (DFA) est parallèle à l'axe cristallographique **c**. La diffraction neutronique montre que à 2 K la DFA est aussi selon **c**. La même chose a été constatée dans $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ [ZLO02-1]. Le composé $ErCo_5$ a une anisotropie axiale dans tout le domaine d'ordre magnétique [TIE91]. Donc la substitution Si/Co ne modifie pas le type d'anisotropie des deux sous réseaux.

Les mesures $M(H)$ faites sur des échantillons massifs et en poudre indiquent que $\left(M_{\text{poudre}} - M_{\text{masif}}\right)>0$ pour toutes les températures étudiées. Ce fait indique une importante anisotropie magnétocristalline.

4.10.4 Comportement paramagnétique du composé $ErCo_4Si$

La dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité $\chi^{-1}(T)$ du composé $ErCo_4Si$ est représentée dans la figure 4.84. On constate une dépendance typique pour un composé ferrimagnétique, avec une dépendance linéaire à haute température ce qui a permis de calculer la constante de Curie (C). La valeur obtenue est de 29,9 ($K\mu_B$/Tf.u.). A partir de cette valeur, nous avons évalué la constante de Curie du sous-réseau de Co (C_{Co}) dans l'hypothèse que le moment effectif de Er est égal à celui de Er^{3+} : μ_{Er}^{eff}=10,6 μ_B/atome de Er (équations (4.11) et (4.13')). Puis en tenant compte de la valeur déduite de C_{Co}, le moment magnétique effectif du cobalt ($\mu_{eff/Co}$) a été évalué à 3,2(1) μ_B/atome de Co (équations (4.13')).

Pour évaluer le degré de délocalisation du magnétisme du cobalt [RHO63, BUR95] dans $ErCo_4Si$, nous avons calculé le rapport $r = q_p/q_o$, comme dans le cas de composé YCo_4Si[135]. Rappelons qu'une valeur r plus grande que l'unité a été trouvée pour les systèmes magnétiques qui contiennent des moments magnétiques délocalisés [RHO63, KUB00]. La valeur trouvée pour $ErCo_4Si$ est r = 1,8. Cette valeur indique une degré de délocalisation de magnétisme de Co dans la même gamme de valeurs que pour les autres composés RCo_4Si étudiés : r = 1,98 (Tb), r = 1,57 (Dy), r = 2,04(Ho). Dans tous ces composés, le magnétisme du cobalt est plus délocalisé que celui de Co dans le cobalt métallique, r = 1,32. Il faut préciser que pour le calcul de q_o, $<\mu_{Co}>$ a été évalué de M_s à 4 K, dans l'hypothèse que $\mu_{Er}=\mu_{Er}^{3+}$. Mais en réalité $\mu_{Er}<\mu_{Er}^{3+}$, comme montré par la diffraction neutronique[136], donc en réalité dans $ErCo_4Si$ r > 1,8.

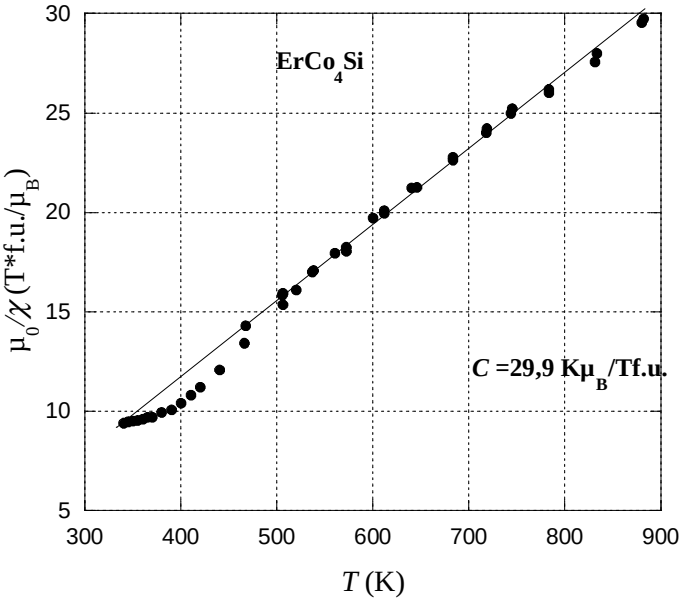


Figure 4.84 Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé $ErCo_4Si$.

L'évaluation de l'aimantation de l'impureté magnétique, M_{si}, à partir des courbes d'aimantation faites aux températures plus grandes que celles de la température de Curie de la

[135] Voir le sous chapitre 4.2.5.
[136] Voir le sous chapitre suivant.

phase majoritaire, $T>T_c$, montre qu'il n'y a pas d'impureté magnétique ordonnée. Cela est en bon accord avec la mesure thermomagnétique, figure 3.40 et 3.41 et confirme la qualité de cet échantillon.

4.10.5 Etude par diffraction neutronique du composé $ErCo_4Si$

Une étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique a été réalisée en utilisant la diffraction neutronique sur poudre. L'étude est faite à 2 et 300 K en utilisant l'instrument CRG D1B à l'ILL (Grenoble).

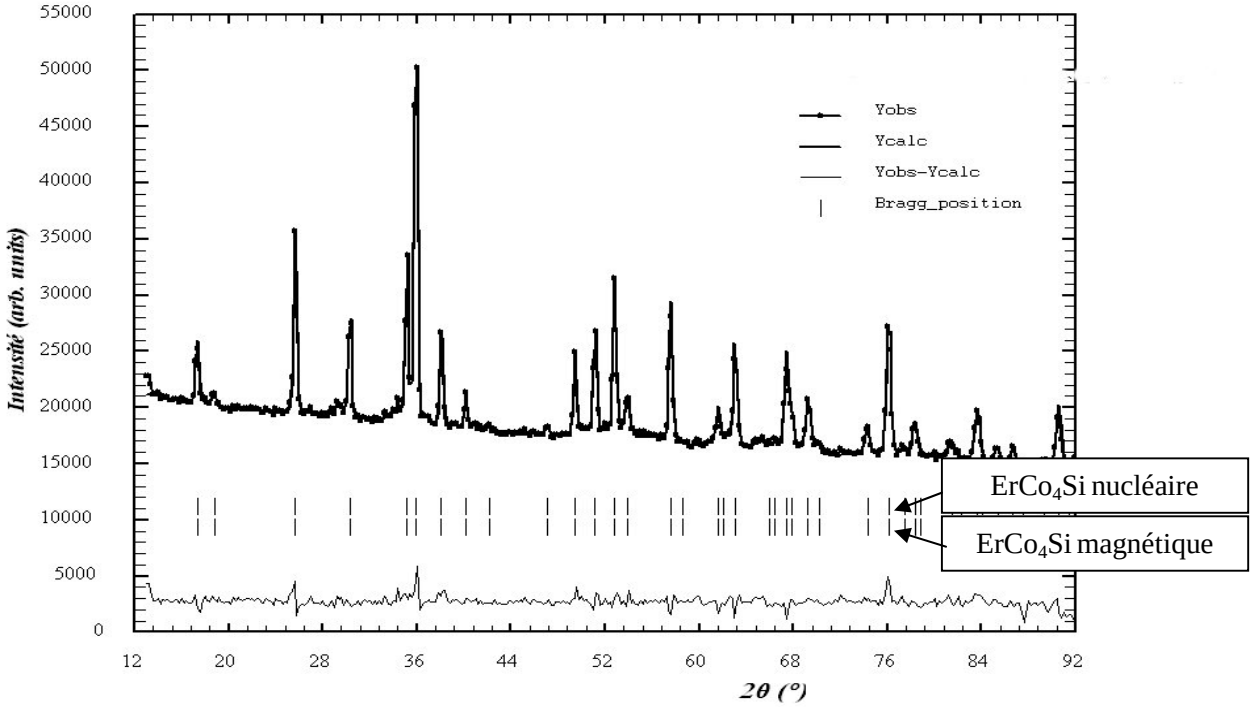


Figure 4.85 Diffractogramme neutronique du composé $ErCo_4Si$ à 300 K. L'enregistrement est fait sur le diffractomètre D1B (λ =1,28Å). Le diffractogramme expérimental est représenté par de petits cercles. Le diffractogramme calculé est représenté en ligne continue. Les deux séries de traits verticaux représentent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé. La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est marquée en bas de la figure.

Le meilleur affinement des diffractogrammes est obtenu en utilisant un modèle de substitution Si/Co exclusivement sur le site 3g. Du point de vue magnétique, la meilleure solution est obtenue pour un modèle ferrimagnétique colinéaire avec les moments magnétiques orientés selon l'axe cristallographique **c**, à basse comme à haute température. Les résultats d'affinement sont montrés dans le tableau 4.35 et le diffractogramme affiné à 300 K est montré dans la figure 4.85.

Les moments magnétiques de Co estimés (tableau 4.35) sont inférieurs à ceux trouvés dans $ErCo_5$ et $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ [YAK78, ZLO02-1]. Le moment de Er est aussi affecté par la substitution Si/Co. La valeur trouvée à 2 K est 1,7 μ_B/f.u. plus basse que celle trouvée dans $ErCo_5$ [YAK78], ce qui indique une modification de l'etat de Er due à la présence de Si. Le moment magnétique d'erbium trouvé à 2 K dans $ErCo_4Si$ est identique à celui trouvé en $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$. Mais à 300 K la situation est différente. Si dans $ErCo_{4,5}Si_{0,5}$ le μ_{Er} est encore importante (1,6 μ_B/f.u.), dans $ErCo_4Si$ aucun moment magnétique d'erbium n'a pu être affiné. Il est donc clair que l'évolution thermique de μ_{Er} est affectée par le taux de substitution.

Paramètres	**$ErCo_4Si$**	
T (K)	2K	300K
Instrument	D1B	D1B
λ (Å)	2,52	1,28
Groupe d'espace	P6/mmm	P6/mmm
a (Å)	4,9136(7)	4,8954(5)
c (Å)	3,9391(5)	3,9231(6)
Site de Er	1a	1a
Sites de Co	2c 3g	2c 3g
Site de Si	3g	3g
Site *1a* (%Er)	100	100
Site *2c* (%Co)	100	100
Site *3g* (%Co)	66,6	66,6
Site *3g* (%Si)	33,4	33,4
Modèle magnétique	ferri colinéaire	ferri colinéaire
$\mu_{Er(1a)}$ (μ_B)	-6,9(2)	0
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	0,79(5)	0,91(6)
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	1,49(7)	0,91(6)
$\theta_{Co/Er}$(°)	0	0
R_{wp} (%)	10,7	18,2
R_B (%)	7,73	12,3
R_{mag} (%)	4,40	14,2
χ^2 (%)	3,84	11,2

Tableau 4.35 Caractéristiques structurales et magnétiques et facteurs de confiance obtenus lors de l'affinement de Rietveld des diagrammes neutroniques sur poudre du composé $ErCo_4Si$. Les caractéristiques des sites dans la symétrie P6/mmm sont donnés dans le tableau 1.1 a.

4.11 Analyse globale et discussions sur le comportement magnétique des composés $RCo_{5-x}Si_x$

Apres une discussion détaillée sur le comportement magnétique de chaque composé il est nécessaire de faire quelques observations globales sur l'évolution des propriétés magnétiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$, R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er.

La substitution Si/Co dans les composés RCo_5 modifie significativement leurs propriétés magnétiques, mais elle ne modifie pas le type d'ordre magnétique. Les composés $RCo_{5-x}Si_x$ avec des terres rares légères sont ferromagnétiques tandis que ceux avec des terres rares lourdes sont ferrimagnétiques, comme dans le cas des composés RCo_5.

Les propriétés magnétiques des composées RCo_5 sont déterminées par le magnétisme localisé des électrons 4f d'élément de terre rare et leur grande anisotropie magnétocristalline d'un côté et le magnétisme itinérant des électrons 3d du cobalt et les fortes interactions d'échanges Co-Co d'un autre coté. Le magnétisme itinérant 3d est affaibli lorsque la concentration en métal de transition diminue dans les composés intermétalliques R-Co. Cet effet est bien illustré dans les composés avec Y et Co, car Y n'a pas de moment magnétique propre (figure 1.3). Nous avons bien observé ce phénomène aussi dans la série $YCo_{5-x}Si_x$: la température de Curie et l'aimantation diminuent avec l'augmentation du taux de Si (dont la réduction du taux de Co)-figures 4.1 b et 4.4. Ces modifications indiquent que l'interaction d'échange Co-Co et le moment magnétique de Co diminuent à cause de la substitution Si/Co. Comme discuté dans le sous chapitre 4.2, ces diminutions sont déterminées par plusieurs facteurs : 1) la réduction du nombre des atomes de Co, 2) la réduction des distances entre les atomes de Co et 3) l'hybridation 3d (Co)-3p (Si). Plus précisément la réduction du moment magnétique de Co est due : 1) à la diminution du splitting de la bande 3d de Co induite par la diminution du champ d'échange et à l'élargissement de la bande 3d induit par hybridation 3d-3p et 2) peut-être à un transfert de charge des niveaux 3p de Si vers ceux 3d de Co. L'existence de l'hybridation a été supposée après l'analyse des résultats des mesures sous pression[137] et a été confirmée par le calcul de bande [BEN08]. Il est donc clair que la substitution Si/Co a une influence significative sur le magnétisme de Co via plusieurs mécanismes.

La diminution linéaire $T_c(x)$ observée dans $YCo_{5-x}Si_x$ est retrouvée dans toutes les autres séries $RCo_{5-x}Si_x$ étudiées (R= Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho et Er –figures 4.1, 4.14, 4.26 4.36, 4.43., 4.55, 4.61, 4.77), ce qui montre que dans ces composés aussi l'interaction d'échange Co-Co est significativement affaiblie par la substitution Si/Co. La pente (*P*) de la dépendance linéaire ou quasi linéaire $T_c(x)$, dans chaque série $RCo_{5-x}Si_x$, est tracée en fonction du rayon de terre rare (figure 4.86). Il peut être observé que la température d'ordre magnétique diminue plus vite dans les composés avec des R petites que dans les composés avec R grandes. Ce phénomène peut indiquer que l'hybridation 3p (Si)-3d (Co) est plus importante dans les composés avec terre rare lourde que dans les composés avec terre rare légère.

Les températures d'ordre magnétique des composés $RCo_{5-x}Si_x$ sont différentes de celles trouvées dans les composés homologues $YCo_{5-x}Si_x$. Presque tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$ ont une température de Curie plus grande que leurs homologues $YCo_{5-x}Si_x$ (figure 4.87). Ce fait n'est pas inattendu car R est magnétique et donc, en plus de l'interaction d'échange Co-Co, il existe une contribution R-Co et R-R au champ moléculaire. Dans le cas des composés

[137] Voir le sous chapitre 4.2.4.

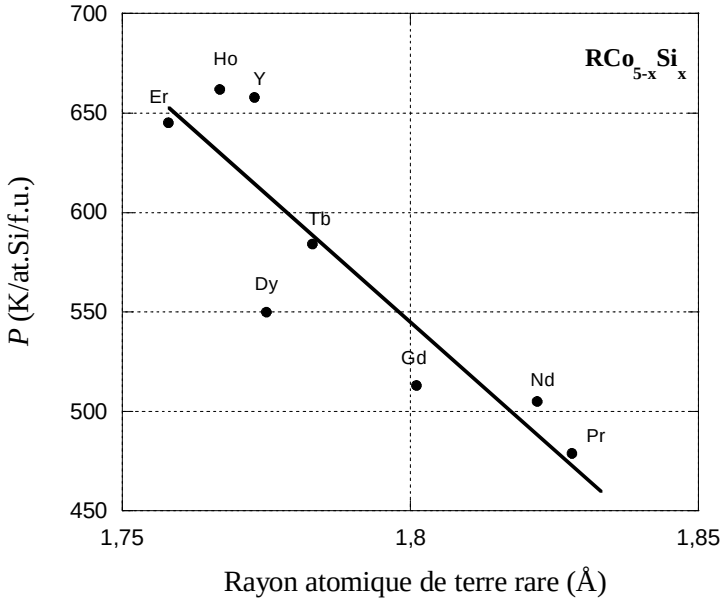


Figure 4.86 Evolution de la pente (*P*) de la fonction T_c(x) dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$, x=0, 0,5 et 1 (figures 4.1, 4.14, 4.26 4.36, 4.43., 4.55, 4.61, 4.77) en fonction du rayon atomique de la terre rare.

$PrCo_{5-x}Si_x$, $NdCo_{5-x}Si_x$ x=0 et 0,5 et $DyCo_5$, malgré la présence de la terre rare, leur T_c est inférieure à la température de Curie des composés homologues avec Y (figure 4.87, $\Delta T_c^{R-Y}(x) = (T_c^{RCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x})$ <0). En général, il est considéré que dans RCo_5 le sous réseau de Co a les mêmes caractéristiques que pour le réseau de Co dans YCo_5. Le comportement des $PrCo_{5-x}Si_x$ et $NdCo_{5-x}Si_x$, x=0 et 0,5, indique que, au moins dans ces composés, cette considération n'est pas vraie. Un autre facteur qui peut contribuer à cette modification de comportement est la taille grande de Pr et Nd. Par conséquent les paramètres de maille sont plus grands que dans YCo_5 (tableau 3.5, figures 3.11 et 3.12) et donc les distances Co-Co augmentent. Cette modification de la distance Co-Co peut jouer sur la valeur de l'intégrale d'échange Co-Co. Dans le cas de $DyCo_5$, la différence ΔT_c^{Dy-Y} peut être positive ou négative, car il existe des valeurs assez différentes pour sa T_c dans la littérature [LEM66, OKA73]. Il est probable que cela soit lié au taux de paires de substitution. Donc aucun commentaire ne sera fait sur ΔT_c^{Dy-Y}.

Une certaine variation de ΔT_c^{R-Y} avec la terre rare est observée (figure 4.87). Si on tient compte du fait que les caractéristiques magnétiques du sous réseau de Co peuvent être significativement modifiées par la présence de R, l'amplitude de ΔT_c^{R-Y} n'est pas un bon paramètre pour etudier la contribution de R au T_c. Pour évaluer l'influence de R sur T_c dans la série $RCo_{5-x}Si_x$, on a étudié la dépendance de T_c en fonction du facteur *de Gennes* de R^{3+} (G_J) (relation 4.3'). Le facteur *de Gennes* tient compte du moment de spin (S_0), du moment orbital (L_0), du moment cinétique total (J_0) et donc du type de couplage magnétique Co-R, car $J_0=L_0-S_0$ dans le cas d'une couplage ferromagnétique ou $J_0=L_0+S_0$ dans le cas d'un couplage férrimagnétique. Donc ce paramètre nous permet de classer les éléments de terres rares du point de vue de leurs propriétés magnétiques. Dans RCo_5, la T_c est presque constante avec G_J, à l'exception des composés avec Pr et Nd (figure 4.88a). Donc la présence d'un élément R

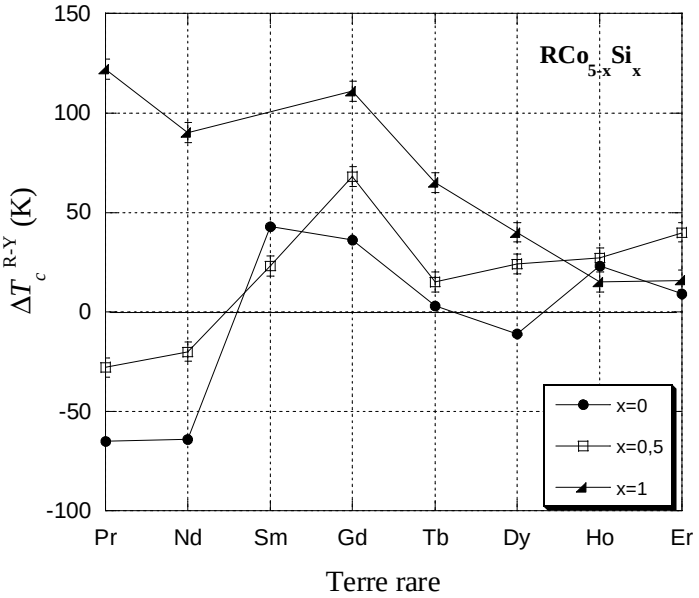


Figure 4.87 Différence $\Delta T_c^{R-Y} = (T_c^{RCo_{5-x}Si_x} - T_c^{YCo_{5-x}Si_x})$ en fonction de R.

magnétique n'a pas une influence significative sur la mise en ordre magnétique, ce qui est cohérent avec le fait que l'interaction Co-Co est un ordre de grandeur supérieur à celle Co-R ou celle R-R. La substitution Si/Co induit une réduction assez importante de l'interaction d'échange Co-Co, une influence de la terre rare sur la température d'ordre peut être vue, surtout pour x=1. La dépendance $T_c(G_J)$ pour RCo_4Si augmente légèrement avec l'augmentation de G_J, à l'exception des composés avec Pr, Nd et Sm (figure 4.88a, b). Donc il existe une contribution non négligeable de R sur T_c dans les composés RCo_4Si ferrimagnétiques. Cette contribution peut provenir via deux mécanismes: 1) une contribution directe du champ d'échange R-Co au champ moléculaire et 2) une amplification du champ d'échange Co-Co due à l'amplification du splitting de la bande 3d sous l'influence du champ d'échange R-Co. La contribution via chacun des mécanismes est difficile à apprécier. Les moments magnétiques de Co déterminés par diffraction des neutrons pour $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, R=Pr, Tb, Ho, Er sont plus grands que ceux déterminés dans $YCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1[138], ce qui indique une contribution importante de la présence de R sur le splitting de la bande 3d (Co). Il faut mentionner que cette analyse sur la contribution potentielle de R sur T_c est faite dans l'hypothèse que la terre rare est dans l'état fondamental de l'ion R^{3+} (S_0, L_0, J_0). La diffraction neutronique montre que μ_{Tb}, μ_{Ho} et μ_{Er} diminuent avec la substitution ce qui indique que dans $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, Tb Ho, Er ne sont plus forcément dans l'état fondamental suite aux modifications du champ cristallin et du champ d'échange. Donc les valeurs G_J peuvent être différentes de celle utilisées dans notre étude.

Pour tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$ étudiés, la T_c est inférieure à la T_c déterminée pour les composés homologues avec Al ou Ga (figure 4.89), indiquant que la substitution Si/Co a une influence plus importante sur l'interaction d'échange Co-Co que les substitutions Ga/Co ou Al/Co. Cet effet est sans doute relié à la structure électronique différente des éléments de substitution : Si a 2 électrons 3p, tandis que Al et Ga ont seulement 1 électron 3p et 4p

[138] Voir les sous chapitres 4.2.6, 4.3.5, 4.7.5, 4.9.5, 4.10.5.

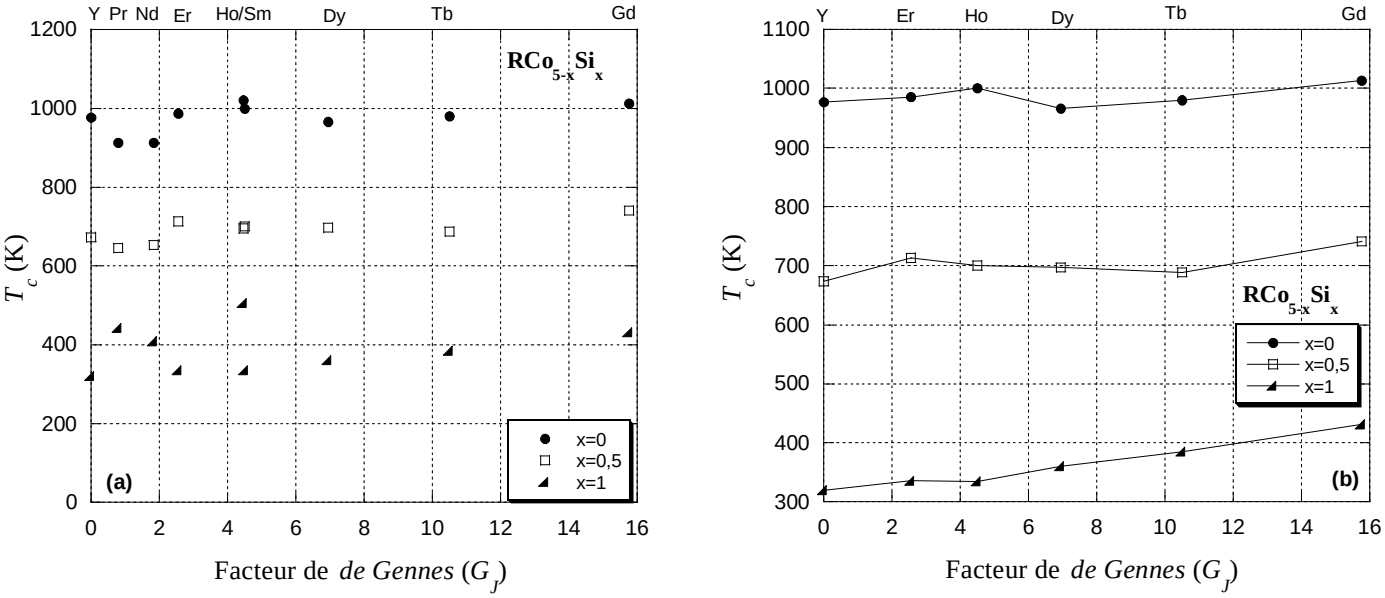


Figure 4.88 a) Variation de la température de Curie des composés $RCo_{5-x}Si_x$, x=0 ; 0,5 et 1 en fonction du facteur de *de Gennes* de l'ion R^{3+} **b)** Détail de la variation $T_c(G_J)$ pour les terres rares lourdes.

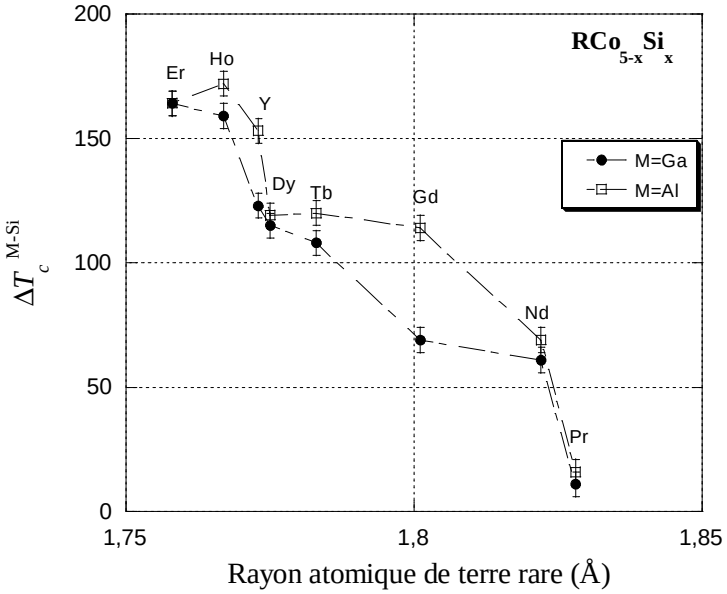


Figure 4.89 Différence $\Delta T_c^{M-Si} = (T_c^{RCo_4M} - T_c^{RCo_4Si})$, M=Al et Ga, en fonction du rayon atomique de la terre rare, $T_c^{RCo_4M}$ sont pris de [ZLO02-1].

respectivement. La différence $\Delta T_c^{M-Si} = (T_c^{RCo_4M} - T_c^{RCo_4Si})$, M=Al et Ga, est plus prononcée pour les composés avec terre rare lourde que pour ceux avec des terres rares légères et de plus ΔT_c^{M-Si} diminue avec l'augmentation du rayon de l'atome R (figure 4.89), mais elle ne présente aucune corrélation avec G_J de R^{3+}. Ce résultat semble démontrer qu'ici, les aspects

stériques sont déterminants. Il est connu par ailleurs que les mailles RCo_5 sont particulièrement critiques pour les terres rares lourdes, conduisant parfois à l'existence des paires de substitution. De plus, si Al et Ga conduisent à une expansion de la maille RCo_5, le silicium, comme nous l'avons vu, a un effet inverse. Ceci peut contribuer à accroître la sensibilité du magnétisme aux aspects volumiques. La variation ΔT_c^{M-Si} en fonction de la taille de la terre rare est sans doute ici une manifestation de plus de la forte sensibilité du magnétisme des phases $RCo_{5-x}Si_x$ à la substitution. Cette sensibilité a été mise en évidence lors de notre étude sous haute pression du magnétisme deYCo_4Si[139]. La différence de comportement magnétique entre $RCo_{5-x}Si_x$ et les composés homologues avec Al et Ga relève à la fois de considérations stériques et électroniques. Il est raisonnable de penser que la conjugaison d'un électron de valence supplémentaire pour Si et de distances inter atomiques plus faibles soit de nature à favoriser une hybridation Co-M plus forte et donc entraîner des effets plus importants sur les propriétés magnétiques.

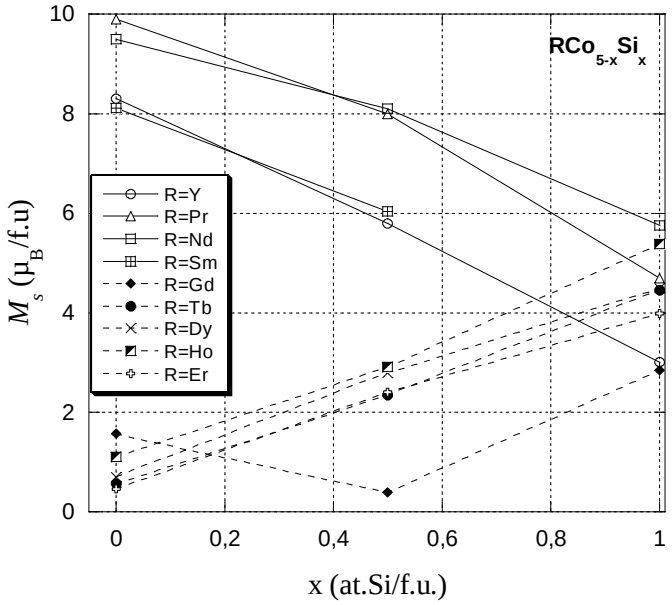


Figure 4.90 Evolution de l'aimantation spontanée à 4 K avec le taux de substitution dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$.

La substitution Si/Co dans les phases RCo_5 induit des modifications de l'aimantation spontanée à 4 K proportionnelles au taux de substitution (figure 4.90). Dans les séries ferromagnétiques $RCo_{5-x}Si_x$ (R=Pr, Nd, Sm), M_s diminue, tandis que dans les séries ferrimagnétiques (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er), M_s augmente avec le taux de substitution. Ces comportements sont dûs principalement à la diminution de l'aimantation du sous réseau de Co La dépendance M_s(x) est linéaire dans toutes les séries $RCo_{5-x}Si_x$ à l'exception de la série $GdCo_{5-x}Si_x$. Les pentes des dépendances M_s(x) pour les composés ferrimagnétiques ne sont pas identiques. La même chose est observée pour les séries ferromagnétiques. Ce comportement peut être dû à deux causes : 1) la dépendance de l'aimantation du sous réseau de Co en fonction du taux de substitution, M_{Co}(x), n'est pas la même dans les diverses séries

[139] Voir le sous chapitres 4.2.4.

de composés ou/et 2) il existe aussi une variation $M_R(x)$. La diffraction neutronique indique l'existence des deux mécanismes.

Dans le cas des composés $GdCo_{5-x}Si_x$, l'évolution $M_s(x)$ indique un changement de sous réseau dominant à basse température : si dans $GdCo_5$ on observe $M_{Gd} < M_{Co}$, dans $GdCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 il est l'inverse $M_{Gd} > M_{Co}$. Ce comportement est cohérent avec la diminution de M_{Co} avec la substitution. Tenant compte de $M_s(x)$ pour x=0,5 et 1, on a trouvé que pour x=0,42 $M_{Gd}=M_{Co}$ à 4 K. En ce qui concerne les autres composés $RCo_{5-x}Si_x$ ferrimagnétiques, à 4 K, $M_R > M_{Co}$ et ils présentent des températures de compensation (figure 4.91). La température de compensation augmente avec la substitution, ce qui est cohérent avec la réduction de M_{Co}. La dépendance $T_{comp}(x)$ n'est pas linéaire. Dans le cas des composés $HoCo_{5-x}Si_x$, la compensation n'est pas totale ce qui est dû à la non colinéarité des aimantations des deux sous réseaux magnétiques[140]. En ce qui concerne $ErCo_{5-x}Si_x$, le comportement de $T_{comp}(x)$ reste à approfondir en raison de l'absence d'information dans la littérature pour le composé d'origine.

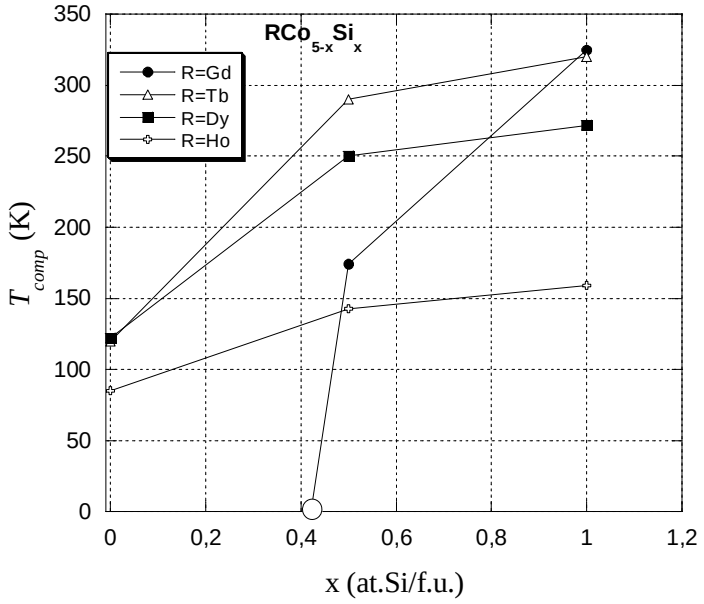


Figure 4.91 Evolution de la température de compensation avec le taux de substitution dans $RCo_{5-x}Si_x$. La valeur marquée par le cercle vide est obtenue par extrapolation.

La substitution Si/Co a une influence plus importante sur le M_{Co} que la substitution Al/Co ou Ga/Co (figure 4.92). Ce comportement est attribué à une plus importante hybridation p-d dans le cas de composé avec Si. En outre, comme cela a déjà été mentionné, Si a 2 électrons 3p, pendant que Al et Ga ont seulement 1 électron sur les niveaux 3p et 4p respectivement.

La dépendance linéaire de μ_{Co} avec la substitution observée dans $YCo_{5-x}Si_x$ (figure 4.4) n'est pas observée dans les autres séries. Une autre différence par rapport à la série $YCo_{5-x}Si_x$ est que dans toutes les autres séries il existe une différence entre les μ_{Co} selon le site cristallographique (figure 4.93a et b). Les valeurs μ_{Co3g} sont en général plus grandes que celle de μ_{Co2c}, à cause probablement du fait que les moments μ_{Co3g} ont plus de voisins magnétiques que μ_{Co2c}. Une exception est rencontrée dans le cas de $PrCo_{5-x}Si_x$. Si une certaine corrélation est observée entre μ_{Co} est le facteur de *de Gennes* (G_J) l'ion R^{3+} pour $G_J < 5$ dans la série

[140] Voir le sous chapitre 4.9.2.

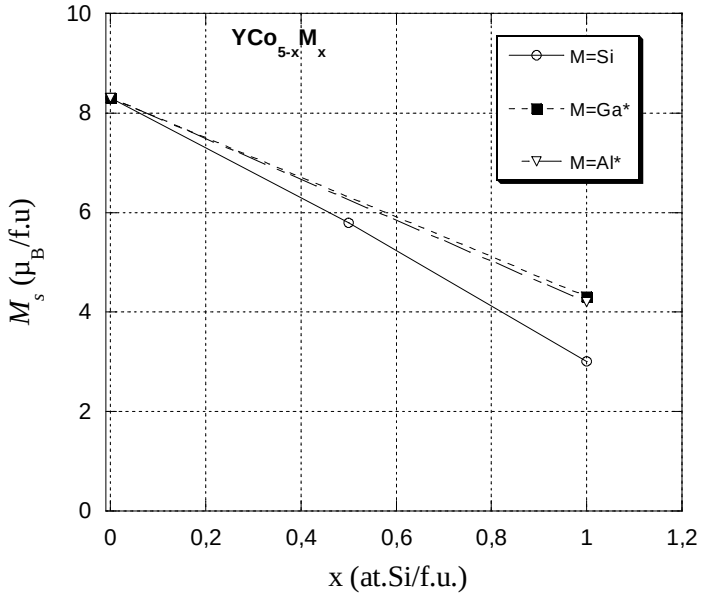


Figure 4.92 Evolution de l'aimantation spontanée à 4 K avec le taux de substitution dans $YCo_{5-x}M_x$, M=Si, Al et Ga, *[ZLO02-1].

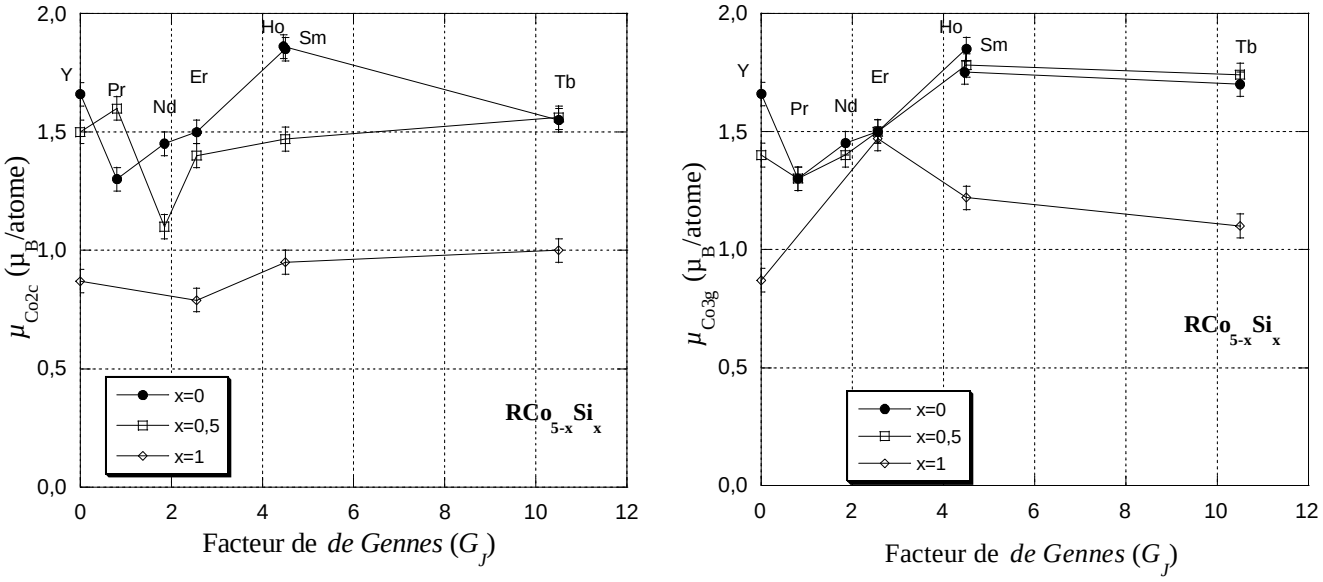


Figure 4.93 Evolution des momentes magnetiques de Co des composés $RCo_{5-x}Si_x$, x=0; 0,5 et 1 à 2 K en fonction du facteur de *de Gennes* de l'ion R^{3+} (pour avoir une cohérence sur la notation, les sites sont décrits dans symétrie hexagonale, mais il faut garder à l'esprit que les composés $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, R= Ho et Tb sont orthorhombique à cette température et que les atomes sont situés sur des sites avec des symétries différentes que celles en hexagonale[141]).

[141] Pour plus de détaille voir le sous chapitre 3.3.2, notamment le tableau 3.7. Voir aussi le tableau 1.1a.

RCo_5, elle disparait dans les composés avec Si (figure 4.93a et b). Mais même si aucune dépendance sistematique $\mu_{Co}(G_J)$ n'est trouvée dans les composés avec Si, il est clair que la présence de terre rare a une influence sur μ_{Co} car $\mu_{Co3g}^{RCo_{5-x}Si_x} > \mu_{Co3g}^{YCo_{5-x}Si_x}$ pour x=1.

En ce qui concerne l'évolution $\mu_R(x)$, une diminution du moment avec le taux de substitution est observée, mais elle n'a pas un caractère linéaire. Cette diminution est mise à la fois sur la réduction de l'interaction d'échange R-Co et sur la modification du champ cristalline au niveau de terre rare, due à l'introduction de Si.

La substitution Si/Co a aussi d'importantes implications sur l'anisotropie des composés RCo_5, surtout sur l'anisotropie magnétocristalline de Co. Dans $YCo_{5-x}Si_x$, la direction de facile aimantation (DFA) de Co n'est pas modifiée (reste selon l'axe **c**), mais à 4 K le champ d'anisotropie de Co diminue de presque 50% pour x=1[142]. Des modifications de l'anisotropie magnétocristalline sont observées aussi dans les composés $RCo_{5-x}Si_x$, R= Pr, Nd, Tb, Dy et Ho via la variation de la température de réorientation de spin (ou l'intervalle de réorientation) avec le taux de substitution, $T_{sr}(x)$. Dans ces composés, le sous réseau R a une anisotropie magnétocristalline planaire, tandis que celui de Co est axial. Les variations thermiques des coefficients d'anisotropie de ces deux sous réseaux sont différentes ce qui induit l'apparition d'une réorientation de spin. Les diagrammes magnétiques des séries $RCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1 sont présentés dans la figure 4.94a, b. La comparaison de ces diagrammes de phases magnétiques avec ceux de RCo_5, figure 4.94c, indique clairement la réduction de l'influence de Co et le renforcement relatif de l'anisotropie d'élément de terre rare magnétique. La variation de $T_{sr}(x)$ n'est pas homogène dans les séries $RCo_{5-x}Si_x$ (figure 4.95), ce qui suggère que l'anisotropie magnétocristalline des deux sous réseaux est modifiée à cause de la présence de Si. Cette idée est soutenue aussi par le fait que la structure conique trouvée dans $PrCo_5$ à 4 K (θ_{DFA}=23°) devient planaire dans $PrCo_4Al$ et $PrCo_4Ga$ [ZLO02-1] (θ_{DFA}=90°), alors que dans $PrCo_4Si$ la structure reste conique (θ_{DFA}=25°)[143]. Comme dans YCo_4Si, l'anisotropie de Co est réduite de 50% par rapport à YCo_5, mais elle a des valeurs similaires dans les YCo_4M, M= Al, Ga (tableau 4.3), la valeur petite de θ_{DFA} dans $PrCo_4Si$ indique une diminution significative de l'anisotropie de Pr par rapport à $PrCo_5$, diminution qu'on estime à environ 50%, car à 4 K, $\theta_{DFA}^{PrCo_5} \cong \theta_{DFA}^{PrCo_4Si}$. Rinaldi et al. lient l'apparition des structures magnétiques coniques à l'existence d'une non colinéarité entre les sous réseaux magnétiques [RIN79, IBA91][144]. Aucune non colinéarité n'a été trouvée dans nos composés pendant la réorientation de spin. Par contre, dans le cas des composés $TbCo_{4,5}Si_{0,5}$, $HoCo_{4,5}Si_{0,5}$, $TbCo_4Si$ et $HoCo_4Si$, la direction d'alignement des moments magnétiques dans le plan (**a**, **b**) est différente de celle des composés RCo_5 homologues. Dans RCo_5, qui ont une structure hexagonale, les moments sont disposés selon l'axe cristallographique $\mathbf{a}_{hexagonal}$, pendant que, dans les composés de substitution énumérés, ils sont disposés selon la direction $[210]_{hexa}$ qui fait un angle de 30° par rapport à l'axe $\mathbf{a}_{hexagonal}$ (figure 4.52). Ce changement de direction de la disposition des moments magnétiques dans le plan (**a**, **b**) indique une importante modification de l'anisotropie de R, due, très probablement, à la modification du champ cristallin au niveau de R par la présence de Si. Cette disposition particulière des moments magnétiques induit un déplacement des atomes de Co_{2c} vers les atomes R (figure 3.19)[145], ce qui fait que la symétrie

[142] Voir le sous chapitre 4.2.3.
[143] Voir le sous chapitre 4.3.3.
[144] Pour plus de détails voir la discussion faite dans le sous chapitre 4.3.3.
[145] Voir le sous chapitre 3.3.2.

n'est plus P6/mmm, mais Cmmm quand θ_{DFA}=90°. Dans le domaine axial les composés ont une symétrie P6/mmm. Donc la réorientation de spin induit aussi un changement de symétrie.

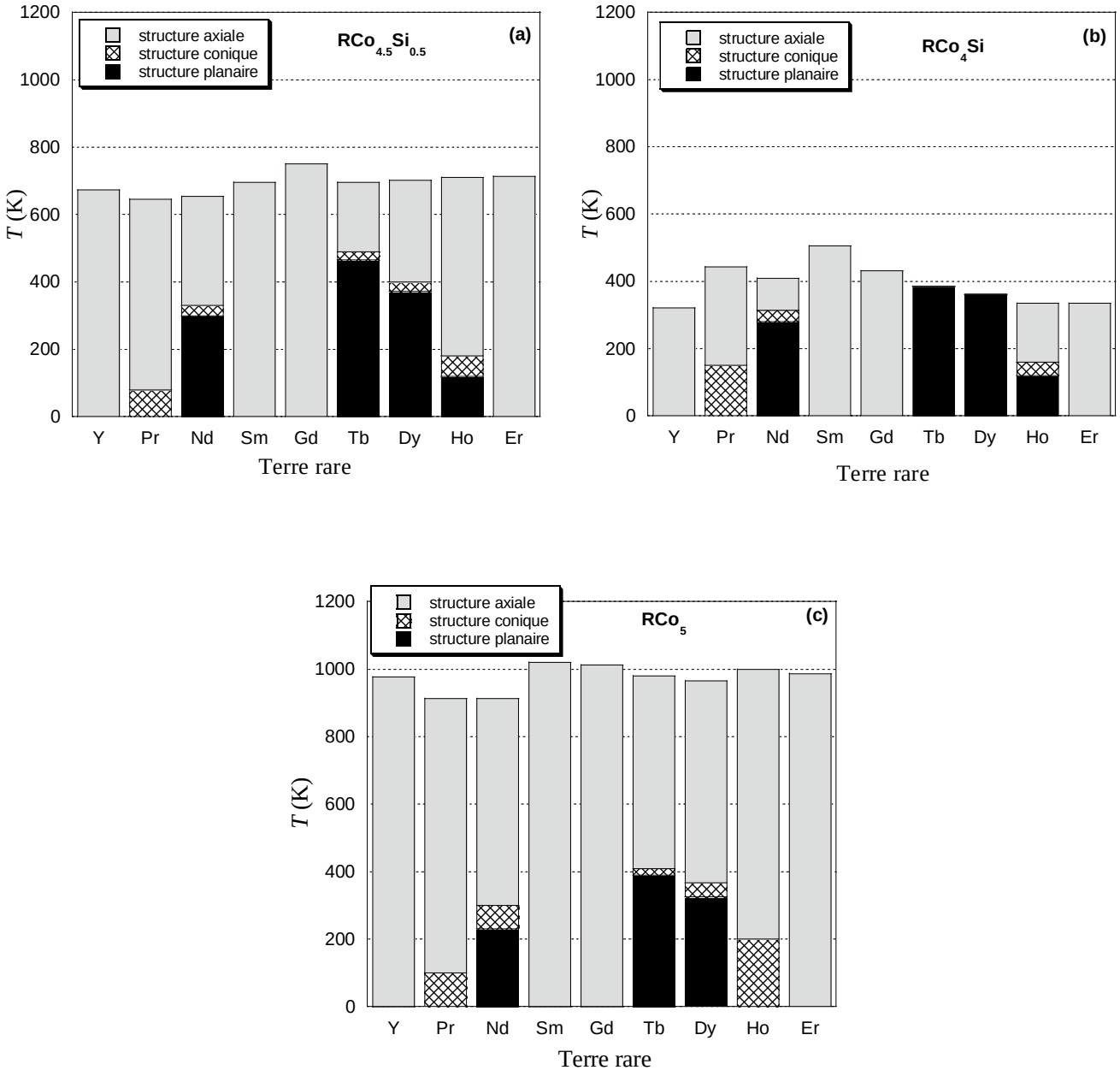


Figure 4.94 Comparaison de diagrammes de phases magnétiques pour $RCo_{5-x}Si_x$ **a)** x=0,5 ; **b)** x=1 et **c)** x=0 [BUR90, TIE91].

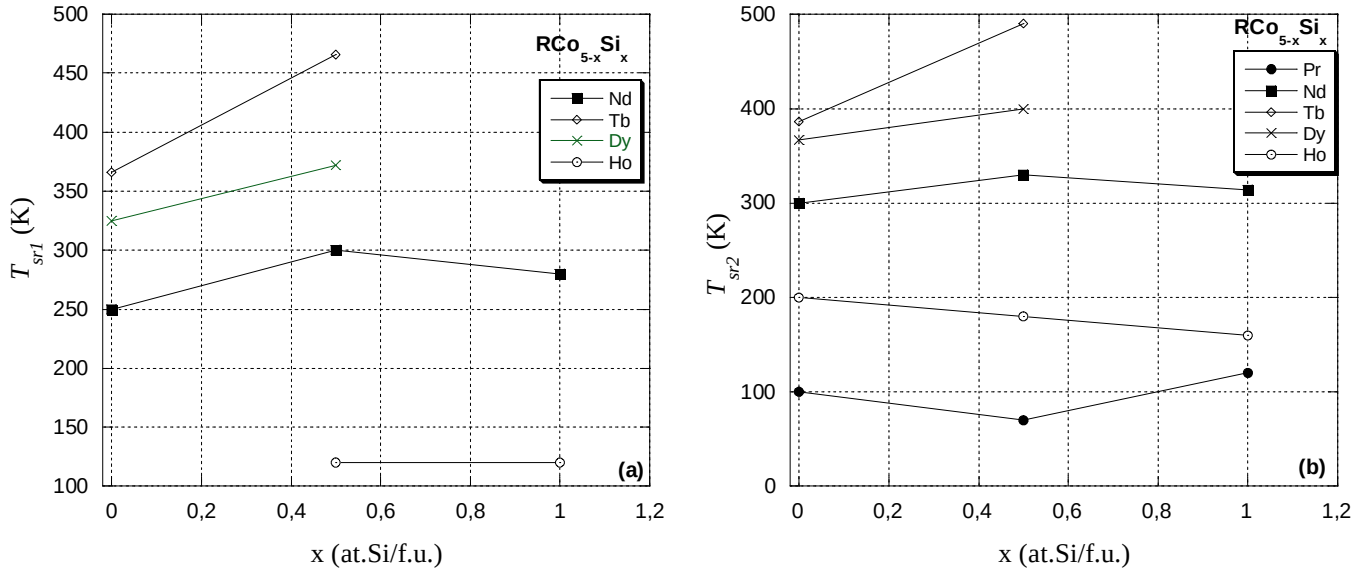


Figure 4.95 Evolution des limites de l'intervalle de réorientation de spin avec le taux de substitution dans $RCo_{5-x}Si_x$ **a)** l'évolution de la limite inférieure, T_{sr1}(x) (T_{sr1} caractérise la transition structure planaire à structure conique) **b)** l'évolution de la limite supérieure, T_{sr2}(x) (T_{sr2} caractérise la transition structure conique à structure axiale)**.**

Des effets magnétostrictifs spontanés et induits ont été observés respectivement dans $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ et YCo_4Si. Dans le cas $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$, l'évolution $c(T)$ de type INVAR (figure 3.17) indique l'existence d'une contrainte magnétique selon l'axe **c**[146]. Dans le composé YCo_4Si, l'aimantation est nettement sensible à la pression[147]. Donc il existe un effet du volume sur l'aimantation et implicitement sur le moment de spin de Co. Il est probable que le comportement singulier du composé YCo_4Si soit lié au fait que la dimension de Si est plus petite que celle de Co, qu'il occupe un site avec un grand volume (site 3g)[148] et qu'il existe une hybridation significative p(Si)-d(Co).

La substitution Si/Co dans $SmCo_5$ induit un changement de mécanisme dominant la coercitivité de nucléation à l'ancrage de parois de Bloch. Un comportement de type ancrage de parois de Bloch est observée aussi dans $ErCo_{5-x}Si_x$ x=0,5 et 1, à partir de ~10 K.

L'analyse de domaine paramagnétique a pu être faite seulement dans les composés $PrCo_{4,5}Si_{0,5}$ et RCo_4Si, R= Y, Tb, Dy, Ho, Er[149] à cause de la température de Curie élevée de certains composés et la limitation expérimentale (la température maximale pour des mesures $M(H)$ est de 900 K). Les moments magnétiques effectifs du cobalt obtenus sont autour de $3\mu_B$ en comparaison avec 3,12 μ_B pour le cobalt métallique. Pour évaluer le degré de délocalisation du magnétisme du cobalt [RHO63, BUR95], nous avons calculé le rapport $r = q_p/q_o$, où q_p est le nombre des porteurs magnétiques par atome de Co dans l'état paramagnétique et q_o qui est la même quantité dans l'état ordonné. Dans un système avec un magnétisme localisé, la valeur du moment magnétique ne varie pas beaucoup de part et

[146] Voir le sous chapitre 4.3.3.
[147] Pour plus de détails voir le sous chapitre 4.2.4.
[148] Voir chapitre 3, sous chapitre 3.3.
[149] Voir les sous chapitres 4.2.5, 4.3.4, 4.7.4, 4.8.4, 4.9.4, 4.10.4.

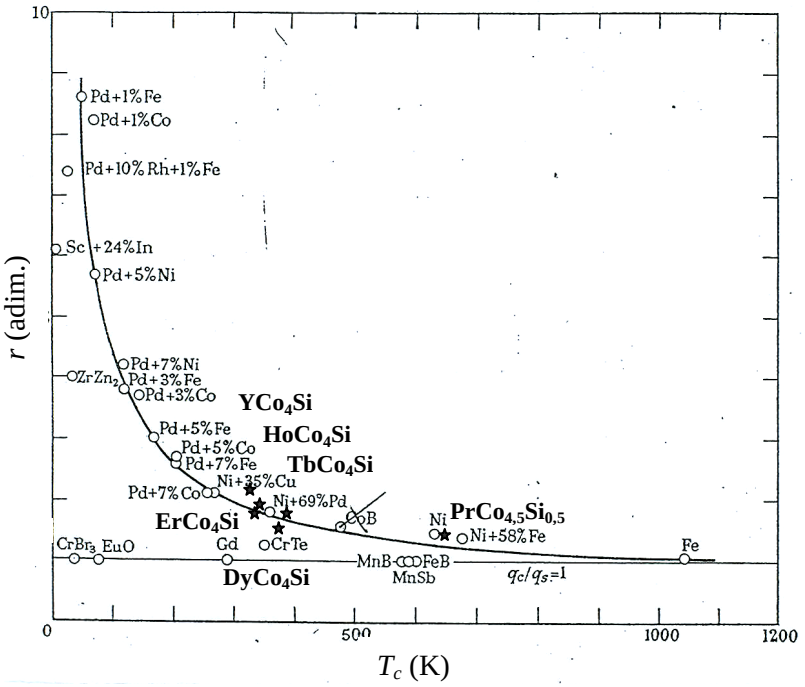


Figure 4.96 Courbe de Rhodes–Wohlfarth: le rapport $r=(q_p/q_0)$ en fonction de la température de Curie d'après [RHO63]. Les valeurs de nos composés sont marquées par le symbole « étoile ».

d'autre de la température d'ordre (T_c) ce qui conduit à une valeur unitaire pour le rapport r. Une valeur r plus grande que l'unité a été trouvée pour les systèmes magnétiques qui contiennent des moments magnétiques délocalisés [RHO63, KUB00]. Plus le magnétisme itinérant est impliqué dans la détermination de l'ordre magnétique d'un système, plus le rapport r est grand. Donc une classification des composés d'après le degré d'itinérance du magnétismpeut être faite en utilisant la dépendance $r(T_c)$ dénommée courbe de Rhodes–Wohlfarth (figure 4.96). Pour le Co métallique r_{Co} =1,32 >1 donc les électrons 3d ont un certain degré de délocalisation. Nous avons constaté que dans le cas des composés intermétalliques étudiés ici les valeurs de r se rangent bien sur la branche r>1 de la courbe Rhodes –Wolhlfart (figure 4.96). Ces valeurs sont plus grandes que r_{Co} donc les électrons 3d ont un degré de délocalisation un peu plus grand que dans le Co métallique. Cet effet est lié à la diminution des interactions d'échanges Co-Co, induite par la substitution des atomes de Co avec des atomes non magnétiques (Si). Les valeurs de r plus petites obtenu dans les composés avec des terres rares magnétiques, en comparaison avec le composes YCo_4Si, montrent une localisation de moment magnétique de Co induit par les interaction d'échange R-Co. A cause des incertitudes sur l'évaluation des moments magnétiques effectifs des terres rares dans ce systéme, il est difficile de faire une corrélation directe entre les valeurs de r et le spin ou le moment magnétique des terres rares dans les composes intermétalliques RCo_4Si.

4.12 Conclusions

La substitution Si/Co dans le système intermétallique RCo_5 a une importante influence sur le magnétisme itinérant de Co, mais aussi sur le magnétisme localisé de R. En résumé, on peut dire que[150] :

- Les composés $RCo_{5-x}Si_x$ avec R légère ou Y sont ferromagnétiques tandis que ceux avec R lourdes sont ferrimagnétiques, comme les composés RCo_5 parents.
- La température d'ordre magnétique diminue avec l'augmentation du taux de substitution. La dépendance est linéaire. Cette diminution indique un affaiblissement important de l'interaction d'échange Co-Co, à tel point qu'une contribution de R à T_c est visible pour x=1.
- L'aimantation du sous réseau de Co diminue aussi linéairement avec l'augmentation du taux de substitution. Cette diminution est due à la réduction du nombre d'atomes de Co/f.u., mais aussi à la réduction du moment magnétique de Co.
- Les moments magnétiques de R lourdes diminuent aussi avec la substitution. Due au caractère localisé de leur magnétisme, cette diminution indique une modification de l'état des R lourdes. Dans le cas de Pr, l'effet est inversé : μ_{Pr} augmente avec la substitution vers une valeur proche de μ_{Pr}^{3+}.
- L'anisotropie magnétocristalline de Co et de R est aussi affectée par la substitution Si/Co. La préférence d'orientation de Co et de R ne change pas : le Co, Sm, Gd et Er restent axial tandis que Pr, Nd, Tb, Dy et Ho gardent la préférence planaire. Mais le champ d'anisotropie de Co diminue de ~50% pour x=1. La variation de la température du processus de réorientation de spin ne peut pas être expliquée seulement par la diminution de l'anisotropie de Co, indiquant que l'anisotropie planaire de R, est aussi modifiée. Le changement de DFA dans le plan de base dans les composés avec Tb et Ho confirme aussi cette assertion. Il est clair que le champ cristallin au niveau d'élément R est modifie par la présence de Si dans le voisinage.
- La modification de DFA dans le plan de base dans $RCo_{5-x}Si_x$, R= Tb et Ho, induit un déplacement des atomes Co_{2c} vers le site R proche. Par conséquent la symétrie magnétique et cristalline est changée par rapport aux composés RCo_5 homologues (Cmmm et P6/mmm respectivement). La symétrie de $RCo_{5-x}Si_x$, R= Tb et Ho devient P6/mmm quand la contrainte magnétique dans le plan de base disparaît, donc après la réorientation de spin.
- Un anisotropie du moment magnétique de Co, Tb et Ho a été observée. Elle est probablement causée par la variation de la composante orbitale avec la direction d'orientation du moment magnétique
- La présence de Si dans $SmCo_5$ induit une changement du mécanisme responsable de la coercitivité : de la nucléation en $SmCo_5$ à l'ancrage des parois de Bloch dans $SmCo_{5-x}Si_x$.
- Le magnétisme du Co dans les composés RCo_4Si est typique d'un ferromagnétisme d'électrons itinérants. La délocalisation du magnétisme de Co augmente avec la substitution, cette augmentation est liée à la diminution des interactions d'échange.
- La modification du magnétisme dans $RCo_{5-x}Si_x$, par rapport à RCo_5, est la conséquence de la réduction du champ d'échange, de l'apparition d'une hybridation 3d (Co) - 3p (Si) et de la modification du champ cristallin.

[150] Dans le texte suivant, par « $RCo_{5-x}Si_x$ » il est sous-entendu «$RCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 et 1 » s'il n'est pas spécifié autrement.

Bibliographie

[ALA81] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, *J. Appl. Phys.*, **52**(3) (1981) 2079

[ALA82] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, S. B. Palmer, F. Tasset, *J. De Physique Colloque C7*, **43** (1982) 133

[AND82] Y. Andoh, H. Fujii, H. Fujiwara, T. Okamato, *J.Phys. Soc. Jap.*, **51**(2) (1982) 435

[ARN03] Z. Arnold, J. Kamarad, Y. Skorokhod, N. M. Hong, NP. Thuy, C.V. Thang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262** (2003) 382

[ARR57] A. Arrott, *Phys.Rev.*, **108** (1957) 1394

[AST85] G. Asti, F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri, L. Pareti, S. Rinaldi, *J. Appl. Phys.*, **58**(3) (1985) 1924

[AST80] G. Asti, F. Bolzoni, F. Leccaube, R. Pannizzieri, L.Pareti, S. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **15-18** (1980) 561

[BAL86] R. Ballou, J. Deportes, G. Georges, R. Lemaire, J. C. Qusset, *J. Magn. Magn. Mater*. **54-57** (1986) 465

[BAL87] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, *J. Magn. Magn. Mater*. **70** (1987) 306

[BAR66] H. Bartholin, B. van Laar, R. Lemaire, J. Schweizer, *J. Phys.Chem.Solids*, **27** (1966) 1287

[BAR66-1] H. Bartholin, *Thèse*, Université de Grenoble, (1966)

[BAR71] B. Barbara, C. Becle, R. Lemaire, D. Paccard, *J. de Phys. Colloque*, **32** (1971) C1-299

[BAR73] B. Barbara, *J. de Phys. Colloque*, **34** (1973) 1039

[BEC73] J. J. Becker, *IEEE Trans. Mag.*, **9** (1973) 161

[BEC76] J. J. Becker, *IEEE Trans. Mag.*, **12** (1976) 695

[BEN08] D. Benea, O. Isnard, N. Coroian, V. Pop, *J. Optoe. and Adv. Mater.* (to be published)

[BUR72] E.Burzo, *Phys.Rev.B*, **6**(7) (1972) 2882

[BUR74] E. Burzo, P. Lazar, M. Ciorascu, *Phys. Stat. Solid. (b)*, **65**(2) (1974) K145

[BUR81] E.Burzo, *Fizica fenomenelor magentice*, **2** (1981)

[BUR92] E.Burzo, R. Lemaire, *Solid State Comm.*, **84**(12) (1992) 1145

[BUR93] E.Burzo, E. Gratz, V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater*. **123** (1993) 159

[BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr *« Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tehnology »* New series, Group III, Vol. **19**, subvolume d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, (1990)

[BUR95] E.Burzo, *J. Magn. Magn. Mater*. **140-144** (1995) 2031

[BUR97] E.Burzo, *Balk. Phys. Lett*,. **5**(4) (1997) 208

[BUR98] E.Burzo, D. Givord, L. Chioncel, *J. App. Phys.*, **83** (1998) 1779

[BUR99] E.Burzo, *J. Magn. Magn. Mater*. **196-197**(1999) 901

[BUS68] K. H. J. Buschow, J. F. Fast, A. S. van der Goot, *Phys. Stat. So. (a)*, **29** (1968) 825

[BUS69] K. H. J. Buschow, W. A. J. J. Velge, , *Z. Angew. Phys.*, **26** (1969) 157

[BUS74] K.H.J. Buschow, A.M. Diepen, H.W. de Wijn, *Solid State Comm.* **15** (1974) 903-906

[BUS03] K.H.J. Buschow, F.R.Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishing, New York, (2003)

[CHA00] C. Chacon, O. Isnard, *J. Solid Stat. Chem.* **154** (2000) 242

[COE96] J.M.D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Oxford Science Publications, (1996) chap. 1

[COR06] N. Coroian, O . Isnard, D. Rosu, V. Pop, *Rom. Rep. Phys.*, **58**(2) (2006)173

[COR07] N. Coroian, V. Klosek, O . Isnard, *J. Alloys Compounds* , **427** (2007) 5

[DAA91] G. H. O. Daalderop,P. J. Kelly, M.F. H. Schuurmans, *Phys.Rev B,* **44**(21) (1991) 12054

[DEC82] B. Decrop, *Thèse de doctorat*, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, (1982)

[DEP76-1] J. Deportes, D. Givord, J. Schweizer, F. Tasset, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12** (6) (1976) 1000

[DEP76-2] J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, H. Nagai,Y.T. Yang, *J. Less Common Met.*, **44** (1976) 273

[DRZ85] Z. Drzazga, *Physica B*, **130** (1985) 305

[ELL53] R. J. Elliott, K. W. H. Stevens, *Proc. Royal Soc. London*, **A 218**, (1953) 553

[ERM76] A. S. Ermolenko, E. V. Rozenfel'd, Yu. P. Irkhin, V. V. Kelarev, A. F. Rozhda, S. K. Sidorov, A. N. Pirogov, A. P. Vokhmyanin *Sov. Phys. JETP* **42**(5) (1976) 885

[ERM85] A. S. Ermolenko, *Sov. Phys. Solid State* **27**(1) (1985) 148

[FRA93] J. J. M. Franse and R. J. Radwanski *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam North-Holland, **7** (1993) 307-502

[GIG91] D. Gignoux, D. Schmitt, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100** (1991) 99

[GIV79-1] D. Givord, J. Laforest, J. Schweizer, F. Tasset, *J. Appl. Phy.*, **50** (1979) 2008

[GIV83] D. Givord, J. Forest,. R. Lemaire, Q. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 191

[GIV99] D. Givord, D. Courtois, *J. Magn. Magn. Mater.*, **196-197** (1999) 684.

[HAS82] H. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **51** (1982) 767

[HER68] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Presse Universitaire de France, Paris (1968)

[HON10] K. Honda, *Ann.Physik*, **32** (1910) 1027

[HUB60] W. M. Hubbard, E. Adams, J. V. Gilfrich, *J. App. Phys.*, **31**(5) (1960) 368S

[IBA91] M. R. Ibarra, L. Morellon, P. A. Algarabel, *Phys.Rev B*, **44**(17) (1991) 9368.

[IDO90] H. Ido, W. E. Wallace, T. Suzuki, S.F. Chang, V. K. Sinha, , S. G. Sankar, , *J. Appl. Phys.*, **67**(9) (1990) 4635

[IDO91] H. Ido, K. Konno, T. Ito, S.F. Chang, S. G. Sankar, W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **69**(8) (1991) 5551

[INO82] J. Inoue, M. Shimizu, *Phys. Lett.* **90A** (1982) 85

[ISN07] O. Isnard, Z. Arnold, N. Coroian, J. Kamarad, *J. Magn. Magn. Mater.*, **316** (2) (2007) 325

[IWA90] N. Iwata, K. Honda, T. Shigheoka, Y. Hashimoto, H. Fujii, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90-91** (1990) 63

[KEL83] V. V. Kelarev, V. V. Chuev, A. N. Pirogaov, S. K. Sidorov, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **79** (1983) 57

[KLE75] H. P. Klein, A. Menth, R. S. Perkins, *Phys. B*, **80** (1975) 153

[KLO03] V. Klosek, C. Zlotea, O. Isnard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** (2003) 8327

[KON93] K. Konno, H. Ido, S. F. Cheng, S. G. Sankar, W. E. Wallace, *J. App. Phys.*, **73** (10) (1993) 592

[KOU61] S. Kouvel, R. H. Wilson, *J. App. Phys.*, **32** (1961) 435

[KRE69] E. Kren, J. Schweizer, F. Tasset, *Phys.Rev*, **186**(2) (1969) 479

[KUZ06] M. D. Kuz'min, M . Richter, A. N. Yaresko, *Phys.Rev B*, **73** (2006) 100401

[LAC99] E. Du Trémolet de Lacheisserie (editor), *Magnetisme*, Presses Universitaires de Grenoble, (1999)

[LEC94] E. Lectard, C. H. Allibert, R. Ballou, *J. Appl. Phys.*, **75**(10) (1994) 6277

[LEC97] E. Lectard, *Thèse de doctorat*, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, (1997)

[LEM66] R. Lemaire, *Cobalt*, 32 (1966) 132

[LEM66-1] R. Lemaire, *Thèse*, Université de Grenoble, (1966)

[LEM67] R. Lemaire, J. Schweizer, *J. de Phys*, **29** (1967) 216

[LU81] Q. Lu, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale et l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, (1981)

[MAY06] H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold, J. Kamarad, *J. High Press. Res.*, **26**(4) (2006) 489

[MIL07] G. I. Miletic, Z. Blazina, *J. Solid State Chem.*, **180** (2007) 604

[MOH] P. Mohn, E.P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **17** (1987) 2421

[MOR78] T. Moriya, Y. Takahashi, *J. de Phys. Colloque*, **39** (1978) C6-1466

[MOR79] T. Moriya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **14** (1979) 1

[MOR80] T. Moriya, K. Usami, *Solid State Comm.*, **34** (1980) 95

[MOR87] T. Moriya, *"A unified picture of magnetism" in Metallic Magnetism*, Ed. H. Capellmann, Springer-Verlag , (1987)

[MOZ95] O. Moze, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **146** (1995) 111

[NEE48] L. Néel ; *J. Phys. Rad.*, **9** (1948) 184

[NES62] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, *J. Appl. Phy.*, **33**(5) (1962) 1674

[NOR90] L. Nordstrom, O. Eriksson, M. S. S. Brooks, B. Johansson, *Phys.Rev B*, **41**(13) (1990) 9111

[OHK77] M. Ohkoshi, H. Kobayashi, *Physica B*, **86-88** (1977) 195

[OKA73] T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, E. Tatsumoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **34**(1973) 835

[PAR88] L. Pareti, O. Moze, M. Solzi, F. Bolzoni, *J. Appl. Phy.*, **61**(1) (1988) 172

[PED88] A.T. Pedziwiatr, S.G. Sankar, W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **63**(8) (1988) 3710

[POP01] V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, *Fizica Materialelor-Metode Experimentale*, Presa Universitara Clujana, (2001)

[RAD87] R. J. Radwanski, *J. Phys. F* , **17** (1987) 267

[RAD92] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, P. H. Quang, F.E. Kayzel, . *Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1992) 1321

[RIN79] S. Rinaldi, L. Pareti, *J. Appl. Phy.*, **50**(11) (1979) 7719

[RHO63] R.R. Rhodes and E.P. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc.*, **273** (1963) 347

[SCH80] J. Schweizer, F. Tasset, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10** (1980) 2799

[SHI81] M. Shimizu, *Prog. Rep. Phys.*, **44** (1981) 21

[STE52] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **A65** (1952) 209

[STR79] R. L. Streever, *Phys.Rev B*, **19**(5) (1979) 2704

[TAS75] F. Tasset, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1975)

[TAT71] E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, *J. de Phys. Colloque*, **32**(**C1**) (1971) 550

[THA96-1] C. V. Thang, P. E. Brommer, J. P. Colpa, E. Brück, A. A. Menovsky, N. P. Thuy, J. J. M. Franse, *J. Alloys Compounds*, **245** (1996) 100

[THA99] C.V.Thang. L. H. Nam, N. P. Duong, N. P. Thuy, E.Brück, *J. Magn. Magn. Mater*., **196-167** (1999) 765

[TIE91] Z.Tie-song, J. Han-min, G.Guang-hua, H. Xiu-feng, C. Hong, *Phy. Rev.B.* **43** (1991) 8539

[UEH75] M. Uehara, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale et l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, (1975)

[VEL68] W.A.J.J. Velge, K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, **39**(3) (1968) 1717

[WOH80] E. P. Wohlfarth, *Solid State Comm.*, **35** (1980) 797

[ZLO02-1] C. Zlotea., *Thèse*, Université J. Fourier- Université Babes Bolyai, (2002)

[ZLO02-2] C. Zlotea. and O. Isnard, *J. Magn. Magn. Mater*., **253** (2002) 118

[ZLO02-3] C. Zlotea. and O. Isnard, *J. Phys.: Condens. Matter*., **14** (2002) 10211

[YAK78] J. K. Yakinthos, *Inst. Phys. Conf. Ser*., 37 (1978) 315

[YER80-1] A. S. Yermolenko, Ye.V. Rozenfeld, *Phys. Met. Metall.*, **48**(3) (1980) 44

[YOS91] H. Yoshie, S. Ozasa, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japn.*, **60** (8) (1991) 2761

Conclusion Générale

Ce travail apporte une contribution à l'étude fondamentale des propriétés structurales et magnétiques des phases pseudo-binaires $RCo_{5-x}Si_x$ dérivant de la série RCo_5. Cette étude s'intègre plus généralement dans les recherches sur l'influence des éléments non magnétiques, notamment métalloïdes, sur les propriétés des composés RCo_5, composées qui, du point de vue fondamental, présentent des comportements magnétiques très riches et sont à la base de la fabrication des aimants permanents parmi les plus performants connus actuellement au monde. Le but principal de cette thèse a été d'évaluer l'effet d'une faible substitution du cobalt par le silicium sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RCo_5. L'étude de ces matériaux en utilisant en parallèlement deux types des caractérisations :

- caractérisation à l'échelle atomique, en utilisant la diffraction de rayons X et de neutrons
- caractérisation à l'état massif en utilisant la microscopie électronique et divers thermiques de magnétométrie et susceptométrie.

Nous reprenons ci-dessous quelques-uns des principaux résultats.

Formation et stabilité des composés intermétalliques RCo_{5-x} Si_x

Par une étude systématique des composés de substitution $RCo_{5-x}Si_x$, x=0,5 ou 1, nous avons trouvé que les composés avec R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho ou Er se forment relativement bien par fusion. La confrontation des résultats issus de diffraction de rayons X, de diffraction des neutrons et de microscopie électronique avec les analyses thermomagnétiques nous a permis de démonter que les échantillons sont quasi-monophasés. Le domaine de stabilité de ces composés au silicium a été esquissé. Les composés avec x=1 sont stables seulement à haute température (T>900°C), tandis que ceux avec x=0,5 sont aussi stables à basse température. La teneur maximale en Si de la phase stable en dessous de 900°C a pu être établie et elle est typiquement de 0,8 atome Si/f.u. Il est probable que la réduction du domaine de solubilité de Si dans RCo_5 par rapport à celle des autres éléments p (Ga, Al) soit due à la petite taille du silicium. On remarque qu'aucun des composés $LaCo_{4,5}Si_{0,5}$ ou $LaCo_4Si$ ne se forme.

Propriétés cristallines des composés intermétalliques RCo_{5-x} Si_x

Notre étude démontre que tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$ (R = Y, Pr, Nd, Gd, Sm, Tb, Dy, Ho ou Er) ont une structure de type $CaCu_5$ comme les composés parents RCo_5 et en général sont bien décrits par le groupe d'espace P6/mmm. Mais nous avons découvert que dans le cas de $RCo_{5-x}Si_x$ R= Tb et Ho, à basse température, un déplacement des atomes Co_{2c} vers les atomes R proches est observé, ce qui provoque une abaissement de symétrie de P6/mmm à Cmmm. Nous avons établi que ce déplacement est induit par des contraintes magnétoélastiques. Le déplacement est exclusivement dans la direction $[210]_{hexagonale}$ et il peut être accompagné, selon le composé et la température, par une distorsion structurale de la structure $CaCu_5$ hexagonale à une structure orthorhombique. Les expériences de diffraction neutronique ne mettent pas en évidence l'existence des paires de substitution Co-Co dans les composés $RCo_{4,5}Si_{0,5}$, R = Pr, Tb ou Ho et RCo_4Si R = Y, Tb, Ho ou Er. Ainsi, dans le composés $RCo_{5-x}Si_x$, contrairement aux phases RCo_5 avec des terres rares lourdes, il n'y a pas besoin de paires de substitution pour stabiliser la structure. Donc la présence du silicium a un effet stabilisateur. Nos travaux démontrent aussi que la substitution Si-Co, dans les composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$ R=Y, Pr, Nd, Tb, Ho et Er, a lieu exclusivement sur le site 3g de la

structure de type $CaCu_5$. Cette localisation préférentielle des atomes de Si a été reliée à des effets thermodynamiques. La substitution de Si à Co induit une réduction importante du paramètre de maille *c* avec l'augmentation du taux de substitution. Ce comportement est attribué à la faible taille de Si dans ces composés.

Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$

Nous avons montré que la substitution de Si à Co dans les phases RCo_5 a une influence importante sur le magnétisme itinérant du cobalt, mais aussi sur le magnétisme localisé des terres rares. Seul le type d'ordre magnétique reste le même : les composés $RCo_{5-x}Si_x$ avec des R légères ou Y sont ferromagnétiques et ceux avec des R lourdes sont ferrimagnétiques, comme dans les composés RCo_5 isotype. Par contre les caractéristiques magnétiques tant microscopiques que macroscopiques sont affectées par la présence de silicium dans la structure. Ainsi la température de Curie, le moment magnétique du cobalt sur différents sites, l'aimantation du sous réseau du cobalt, diminuent avec l'augmentation du taux de substitution. Ces diminutions ont plusieurs causes : le remplacement d'un ion magnétique, Co, par un ion non magnétique, Si, à la réduction du champ d'échange à la position du cobalt et l'hybridation 3p(Si) - 3d(Co). Il est remarquable que la chute des températures d'ordre magnétique est spectaculaire puisque pour un seul atome de Si substitué T_c passe de plus de 900 K à seulement 300÷400 K. L'affaiblissement de l'interaction d'échange Co-Co est important, à tel point qu'une contribution de la terre rare à T_c est visible pour x=1. L' Pour les composés intermétalliques $RCo_{5-x}Si_x$ avec des terres rares lourdes, le moment magnétique de la terre rare diminue aussi avec la substitution de Si à Co.

Les comportements magnétiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$ sont complexes et peuvent présenter divers originalités, telles que températures de compensation, de réorientation de spin….En combinant des techniques d'analyses diverses allant des mesures magnétiques classiques à la diffraction neutronique, nous avons établi les diagrammes de phases magnétiques des composés $RCo_{5-x}Si_x$, diagrammes qui sont notablement modifiés par la concentration en silicium. Nous avons établi, par mesures en champ magnétique intense, que la substitution de Si à Co provoque une diminution de l'anisotropie magnétocristalline du sous réseau de Co. D'autre part, la présence de Si dans le voisinage de la terre rare induit aussi des modifications sur l'anisotropie magnétocristalline de ce sous réseau. Le changement de la direction de facile aimantation dans le plan de base pour Tb et Ho dans $RCo_{5-x}Si_x$, par rapport aux composés intermétalliques RCo_5, en est une illustration. Cette nouvelle orientation des moments magnétiques dans le plan de base (*a*, *b*) induit le repositionnement des atomes Co_{2c} et la déformation de la structure de type $CaCu_5$, générant l'abaissement la symétrie. Une fois la réorientation de spin du plan (*a, b*) à l'axe *c* réalisée, la déformation de la structure $CaCu_5$ disparaît. Cela nous a permis de relier distorsion structurale et réorientation de spin.

Nous avons montré par ailleurs que la présence de Si dans $SmCo_5$ induit un changement du mécanisme responsable de la coercitivité : du mécanisme de nucléation pour $SmCo_5$ à l'ancrage des parois de Bloch dans $SmCo_{5-x}Si_x$.

Par mesures magnétiques sous pression faites sur YCo_4Si nous avons établi que le magnétisme du cobalt dans les composés RCo_4Si est typique d'un ferromagnétisme d'électrons itinérants. La délocalisation du magnétisme de Co a été évaluée en utilisant le rapport *r* entre le nombre des porteurs magnétiques par atome de Co dans l'état paramagnétique et dans l'état ordonné. Dans les composés RCo_4Si, la délocalisation du

magnétisme de Co est plus grande que celle observée dans cobalt métallique et cela est lié à la diminution des interactions d'échange Co-Co due à la substitution de Si à Co. Les valeurs de *r* plus petites obtenues dans les composés avec des terres rares magnétiques, par rapport à YCo_4Si, montrent une localisation de moment magnétique de Co induit par les interactions d'échange R-Co. Cette conclusion est en bon accord avec l'évolution des températures de Curie dans la série RCo_4Si. A cause des incertitudes sur l'évaluation des moments magnétiques effectifs de terres rares dans ce système, il est difficile de faire une corrélation directe entre les valeurs de *r* et le spin ou le moment magnétique des terres rares dans les composés intermétalliques RCo_4Si.

Au terme de cette étude, il apparaît que le rôle du silicium, élément substituant non magnétique, est déterminant sur l'ensemble des propriétés magnétiques de ces composés. Son effet est beaucoup plus important que celui d'autre substituant tel que Ga ou Al, étudié précédemment au laboratoire. Cela résulte en particulier de l'apport des deux électrons p et de la taille inférieure du Si. Nous avons pu démontrer qu'une faible teneur en silicium permet de modifier les propriétés magnétiques (température d'ordre, aimantation, température de réorientation). On peut ainsi envisager d'ajuster des propriétés magnétiques et ceci dans une large gamme de température compte tenu de la forte sensibilité du magnétisme de ces composés à la concentration en Si. Au delà de la modification profonde du comportement magnétique, les propriétés structurales, paramètres de mailles, symétrie cristalline, elles aussi sont fortement influencées par la présence du silicium.

Symboles :

a ,b,c	paramètres de maille cristallographique élémentaire
a, **b**, **c**	axes cristallographiques
α, β, γ	angles entre les axes cristallographiques
Å	angström
d	distance
g_J	facteur gyromagnétique
$\vec{J}$	moment cinétique total atomique
J	nombre quantique cinétique total atomique
K	Kelvin
λ	longueur d'onde
$\vec{L}$	moment cinétique orbital atomique
L	nombre quantique cinétique orbitale atomique
μ_{Co}	moment magnétique atomique du cobalt
$<\mu_{Co}>$	moment magnétique atomique moyenne du cobalt
$\mu_{R,}$	moment magnétique atomique de l'élément terre rare
μ_B	magnéton Bohr
$\vec{M}$	vecteur aimantation
M	aimantation
M_{Co}	aimantation du sous réseau de cobalt
M_R	aimantation du sous réseau d'élément terre rare
M_s	aimantation spontanée
$\vec{S}$	moment cinétique de spin atomique
S	nombre quantique cinétique de spin atomique
s	seconde
T	Tesla
T	température en K
T_c	température de Curie
T_{sr}	température de réorientation de spin
T_{comp}	température de compensation
V	volume
V_0	tension d'accélération des électrons dans un canon d'accélération
χ	susceptibilité magnétique
Z	numéro atomique

Abréviations :

at.	atome
f.u.	formule unité
Co_{2c}	atome de Co sur le site 2c
Co_{3g}	atome de Co sur le site 3g, etc
DFA	direction de facile aimantation
EDXS	energy dispersive X-ray spectrometry
EOM	échantillon orienté sous champ magnétique
hexa	hexagonal
ortho	orthorhombique
MEB	microscope électronique á balayage
R	élément terre rare
M	élément de substitution p
T	élément de substitution d

Rezumat

Substituția cobaltului cu siliciu in compuşii intermetalici RCo_5 determină importante modificări atât ale proprietăților magnetice cât si ale celor cristaline.

Limita de solubilitate a Si in aceşti compuşi este dependenta de temperatura. Toți compuşii studiați au o structura de tip $CaCu_5$. Aceasta structura este stabilizata fără ajutorul perechilor de substituție Co-Co. Atomii de Si sunt localizați exclusiv la nivelul pozițiilor cristalografice 3g, indiferent de cantitatea de Si introdusă sau de tipul pământului rar. Această poziție cristalografica are particularitatea de a fi înconjurată de un număr maxim de atomi de R in prima vecinătate. Parametrul de rețea *c* este sensibil la cantitatea de Si introdusă.

In unii dintre compuşii substituționali cu pământ rar greu ($TbCo_{5-x}Si_x$, $DyCo_{5-x}Si_x$) este observata o schimbare a simetriei cristaline indusa de temperatura. Simetria scade de la hexagonal la ortorombic odată cu scăderea temperaturii. Aceasta diminuare a simetriei este datorata deplasării atomilor de Co_{2c} in poziții mai apropiate de R (= "regruparea" atomilor de Co din planul (*a*, *b*) in jurul atomilor de R). Deplasarea are loc de-a lungul direcției cristalografice $[210]_{hexa.}$ Acesta "regrupare" este determinată de dispoziția particulară a momentelor magnetice in planul (*a*, *b*).

Substituția Si/Co in RCo_5 are o importantă influentă atât asupra magnetismului itinerant al cobaltului cit si asupra magnetismului localizat al R. T_c si μ_{Co} scad semnificativ odată cu creşterea cantității de Si. Acest fenomen este dat de reducerea câmpului de schimb cit si datorita hibridizării 3d(Co)-3p(Si). Anizotropia magnetocristalină, atât a cobaltul cit si a pământului rar este influențată de prezenta Si, aranjarea particulara a momentelor magnetice in planul (*a*, *b*) fiind o indicație certă in acest sens. Diagrame complete ale fazelor magnetice au fost realizate pentru sistemele $RCo_{5-x}Si_x$ preparate.

Cuvinte cheie: compuşi intermetalic; distorsiune cristalina; momentul magnetic al cobaltului; reorientare de spin; diagrama fazelor magnetice; difracție de neutroni.

Abstract

The Si for Co substitution in the RCo_5 intermetallic compounds induces important modifications of the magnetic and crystal properties of this series of compounds.

The solubility limit of Si in RCo_5 is temperature dependent. All the compounds have a $CaCu_5$ type structure, but no Co-Co dumbbells are needed for the stabilization of this structure. The Si atoms are localized exclusively at the 3g crystallographic sites in all the compounds, regardless of the substitution percentage or of the R atom nature. This site has the particularity of having the maximum R atoms in the first vicinity. The *c* lattice parameter decreases upon Si/Co substitution.

In some of the heavy rare earth compounds ($TbCo_{5-x}Si_x$, $HoCo_{5-x}Si_x$) crystal symmetry change was observed. The symmetry lowers from hexagonal to orthorhombic with the reduction of the temperature. The symmetry change is due to the small displacement, along $[210]_{hexa}$ crystallographic direction, of the Co_{2c} atoms to positions closer to the R atoms (= a "regrouping" of the Co atoms in the (*a*, *b*) plane around R atoms). This phenomenon is related to the particular alignment of the magnetic moments in the (*a*, *b*) plane.

The Si/Co substitution has an important influence both on the itinerant magnetism of Co and on the localized one of R. The T_c and μ_{Co} decrease fast upon Si substitution. These modifications are due to the reduction of the exchange field and to the 3d(Co)-3p(Si) hybridization. Combining different magnetisation measurement with neutron diffraction the magnetic phase diagrams were elaborated for the $RCo_{5-x}Si_x$ systems.

Key words: intermetallic compounds; structural distortion; Co atomic magnetic moment; spin reorientation phenomenon; magnetic phases diagram; neutron diffraction.

Resumé

La substitution de Si à Co dans les composés intermétalliques RCo_5 induit des modifications importantes sur leurs propriétés structurales et magnétiques.

La limite de solubilité de Si dans RCo_5 est dépendante de la température. Tous les composés $RCo_{5-x}Si_x$ étudiés ont une structure de type $CaCu_5$ à haute température. Ils n'ont pas besoins des paires Co-Co pour stabiliser leur structure. Les atomes de Si sont localisés exclusivement sur le site cristallographique 3g dans tous les composés étudiés, quel que soit le taux de substitution ou la nature de la terre rare. Ce site a la particularité d'avoir un nombre maximal d'atomes R voisins. Le paramètre de maille *c* diminue avec l'augmentation du taux de substitution Si/Co.

Dans quelques composés avec terre rare lourds un changement de symétrie est observé : la symétrie diminué de hexagonale à orthorhombique avec la réduction de la température. Ce changement de symétrie est induit par un léger déplacement, selon la direction cristallographique $[210]_{hexa}$, des atomes Co_{2c} vers des positions plus proches des atomes R. Ce déplacement est relié à l'alignement particulier des moments magnétiques dans le plan (*a*, *b*).

La substitution Si/Co a une influence importante sur le magnétisme itinérant de Co et sur le magnétisme localisé de R. La température d'ordre et le moment magnétique de cobalt diminuent rapidement avec la substitution. Ces modifications sont induites par la réduction du champ d'échange et l'hybridation 3d(Co)-3p(Si). En combinant différents types de mesures magnétiques avec la diffraction des neutrons, des diagrammes de phases magnétiques des $RCo_{5-x}Si_x$ ont été élaborés.

Mots clés: composés intermétalliques; distorsion structurale; magnétisme de Co; réorientation de spin; diagrammes de phases magnétiques; diffraction des neutrons.